



KOMUNIKATY

VI JUBILEUSZOWY ZJAZD POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

9-12 WRZEŚNIA 1959

W A R S Z A W A

**VI JUBILEUSZOWY ZJAZD
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

25X1

STRESZCZENIA KOMUNIKATÓW

25X1

25X1

25X1

Zeszyt specjalny dwumiesięcznika
„CHEMIA ANALITYCZNA”

*Wszystkie komunikaty drukowane w niniejszym zeszycie wpłynęły do
Komitetu Organizacyjnego Zjazdu przed 15.III.1959 r.*

25X1

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Warszawa, Miodowa 10

Nakład 2.100+50 egz.	Oddano do składania 25 V 1959
Ark. wyd. 32,5 ark. druk. 30	Podpisano do druku 14 VIII 59 r.
Papier Pelur 55 g	Zamówienie Nr 891/59 W-5
Karton kl. III 220 g	Druk ukończono w sierpniu 1959

Drukarnia im. Rewolucji Październikowej. Warszawa

SPIS TREŚCI

	Str.
1. Sekcja chemii fizycznej nieorganicznej	5
2. Sekcja chemii fizycznej organicznej	99
3. Sekcja chemii organicznej	163
4. Sekcja chemii analitycznej	297
5. Sekcja technologii nieorganicznej	381
6. Sekcja technologii organicznej	419
7. Skorowidz autorski	467

SEKCJA
FIZYKOCHEMICZNA NIEORGANICZNA

NFCh-1

Wpływ wnikania wodoru na potencjał katod żelaznych polaryzowanych w roztworze kwasu siarkowego. II

The Influence of Hydrogen Penetration on the Potential of Iron Cathodes Polarized in Sulphuric Acid Solution. II

H. ANGERSTEIN-KOZŁOWSKA

*Katedra Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki, Warszawa
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

Badano krzywe polaryzacji drutów żelaznych w 0,4n kwasie siarkowym lub w roztworze kwasu z dodatkiem As_2O_3 . Jako miarę nawodorowania drutów przyjęto ich wytrzymałość na wielokrotne skręcanie. Zaobserwowano występowanie pewnej równoległości między poszczególnymi etapami nawodorowania a zmianami potencjału katod żelaznych w czasie polaryzacji. Największy wpływ wodoru na potencjał występuje w warunkach powstawania roztworu stałego wodoru w żelazie. Po nasyceniu żelaza wodorem krzywe polaryzacji przebiegają tak jak na metalach, do których wódór nie wnika.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnosić, że nawodorowanie powoduje przede wszystkim zmianę potencjału statycznego elektrody wodorowej na żelazie. Wytworzenie roztworu stałego wodoru w żelazie powoduje przesunięcie potencjału w kierunku dodatnim. Obecność arsenu w roztworze hamuje wnikanie wodoru do żelaza nie polaryzowanego i polaryzowanego w niewielkim stopniu. Rolę promotora wnikania spełnia arsen począwszy od potencjału, przy którym zaczyna się redukcja do arsenowodoru.

NFCh-2

Zwilżanie minerałów niesiarczkowych zanurzonych w fazie wodnej przez kwas olejowy, naftę i ich roztwory

The Wetting of Non-Sulphide Minerals Immersed in Aqueous Phase by Oleic Acid, Kerosene, and Their Solutions

J. BARCICKI

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Kwas olejowy i nafta są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie i w zawiesinie flotacyjnej egzystują w stadium początkowym w postaci emulsji. Celem niniejszej pracy było zbadanie warunków zwilżania powierzchni minerału (fosforytu) po-

krytej fazą wodną przez krople kwasu olejowego, nafty i ich mieszanin. Do określenia zwilżalności fazą 0 posługiwano się wyrażeniem na energię rozlewania lub wg Harkinsa współczynnikiem rozlewności: $s = \gamma (\cos \phi - 1)$. Na energię wypierania jednej cieczy przez drugą nie mieszającą się z nią wyprowadzono wyrażenie:

$$-dF/ds = E_{S/A} - E_{S/B} = 2 \gamma \cos \Theta$$

gdzie γ — napięcie międzyfazowe O/woda. Fazą wodną był rozc. bufor boranowy o pH 8,2, 9 i 10. Stwierdzono, że γ , Θ oraz związane z nimi s i $E_{S/A} - E_{S/B}$ zmieniają się w czasie wobec reakcji kwasu olejowego na granicy faz z alkalicznym roztworem wodnym. Po upływie określonego czasu ustala się równowaga.

Mieszaniny kwasu olejowego i nafty zwilżają lepiej powierzchnię minerału od czystych składników. Dodatnie wartości energii wypierania dla fazy O osiągane są natychmiast lub w bardzo krótkim czasie po zetknięciu kropli z ciałem stałym. Również dodatnią wartość energii wypierania osiąga przy wyższych pH czysty kwas olejowy, jednak osiągnięcie wartości dodatniej następuje dopiero po pewnym czasie.

Poważną rolę w działaniu cieczy apolarnej na wydajność flotacji należy przypisać znaczenie wyższej zdolności zwilżania mieszaniny kolektora i cieczy apolarnej w stosunku do minerału zanurzonego w roztworze wodnym. Znaczna intensyfikacja procesu w przypadku dodawania kolektora w postaci mieszaniny z naftą w porównaniu do oddzielnego ich wprowadzenia wywołana jest również lepszą zwilżalnością minerału kolektorem mieszanym.

NFCh-3

Krzywa binodalna układu $\text{CdSO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ w świetle liczb hydratacyjnych

The Binodal Curve and Hydration in the System $\text{CdSO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$

A. BASIŃSKI, S. PO CZOPKO

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Wyznaczono krzywą binodalną układu $\text{CdSO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ oraz podano próbę interpretacji otrzymanych wyników w świetle liczb hydratacyjnych. Korzystając z założenia, iż cała woda zawarta w obserwowanej fazie układu dzieli się na wodę pozostającą w zasięgu oddziaływania cząsteczek CdSO_4 i na wodę pozostającą w zasięgu oddziaływania cząsteczek $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, autorzy wyznaczają „liczby hydratacji całkowitej”, będące funkcją składu sumarycznego roztworu (fazy). Liczbę hydratacji całkowitej danej substancji zdefiniowano jako liczbę cząsteczek wody pozostających w zasięgu oddziaływania 1 cząsteczki tej substancji w roztworze o danym składzie sumarycznym. Wyznaczone liczby hydratacyjne pozwalają każdej z faz układu przypisać formalnie określoną „budowę wewnętrzną”. Niektóre funkcje wyznaczonych liczb hydratacyjnych dostarczają pewnych informacji co do położenia punktu splotu oraz linii wiążących.

NFCh-4

Kinetyka chemisorpcji wodoru na proszku kobaltowym

Kinetics of Chemisorption of Hydrogen on Cobalt Powder

A. BASIŃSKI, Z. ROJEK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Przeprowadzono pomiary prędkości chemisorpcji wodoru na proszku kobaltowym w przedziale temperatur od 160°C do 400°C. Stwierdzono, że jest to typowa adsorpcja aktywowana. Ze wzrostem temperatury rośnie prędkość adsorpcji i ilość adsorbowanego gazu. Na początku każdego pomiaru występuje bardzo szybka adsorpcja o charakterze zbliżonym do adsorpcji fizycznej (prędkość jej nie daje się mierzyć).

Zależność wielkości chemisorpcji od czasu daje się wyrazić równaniem:

$$q = at^{1/2} + c$$

gdzie q oznacza ilość zaadsorbowanego gazu przez 1 g adsorbenta w czasie t , zaś a i c — stałe. Stała c wyraża w przybliżeniu ilość gazu zaadsorbowaną w okresie początkowym, gdy $t = 0$.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono wartości energii aktywacji adsorpcji z równania:

$$E = \frac{R \ln t_1/t_2}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

gdzie t_1 i t_2 jest to czas wyrażony w minutach, potrzebny na to, aby adsorbent zaadsorbował tę samą ilość gazu w dwóch różnych temperaturach T_1 i T_2 . Tak otrzymane wartości energii aktywacji zależą w dużym stopniu od wyboru dwóch krzywych kinetycznych, a co za tym idzie — od ilości zaadsorbowanego gazu i temperatury pomiaru.

NFCh-5

Badania nad otrzymywaniem i oczyszczaniem koloidów metodą jonitową

The Study of the Preparation and Purification of Colloidal Solutions by Ion-Exchange Resin

A. BASIŃSKI, M. SIEROCKA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

W pracach nad mechanizmem otrzymywania i oczyszczania koloidów metodą jonitową zbadano hydrozole wodorotlenków żelaza, glinu, chromu, niklu i kadmu, uwodnionych tlenków kwasu molibdenowego, wolframowego i wanadowego. Przebieg procesu koloidowania śledzono mierząc przewodnictwo elektryczne roztwo-

rów, pH oraz stopień wymiany w zależności od czasu trwania procesu i ilości jonitu.

Proces wymiany jonowej na jonicie prowadzono metodą statyczną i dynamiczną.

Z przeprowadzonych badań wynika, że przebieg procesu otrzymywania i oczyszczania koloidów na jonitach zależy od następujących parametrów: a) stężenia roztworów; b) wartości pH; c) charakteru jonitu (oczyszczanie wodorotlenku żelazowego można prowadzić na anionicie słabozasadowym i na dowolnym kationicie); d) prędkości przepływu przez kolumnę w metodzie dynamicznej.

W procesie oczyszczania koloidów za pomocą jonitów zachodzi zarówno proces wymiany jak i adsorpcja na powierzchni jonitu. W przypadku oczyszczania zolu metodą statyczną występuje prawdopodobnie tylko proces wymiany.

NFCh-6

O rozpuszczalności żelazocyjanów metali ciężkich

On the Solubility of Heavy Metals Ferrocyanides

A. BASIŃSKI, W. SZYMAŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Opierając się na stałości składu osadów uzyskanych przez wytrącanie żelazocyjankiem litowym zbadano rozpuszczalność następujących żelazocyjanów metodami fizykochemicznymi.

1) Żelazocyjanek kadmowy $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Rozpuszczalność oznaczona kolejnymi metodami wynosi: a) metodą pomiaru SEM ogniwa Cd/Ag — $S = 6,22 \cdot 10^{-6}$ mola-litr, b) metodą polarograficzną — $S = 6,30 \cdot 10^{-6}$, c) metodą fotokolorymetryczną — $S = 6,98 \cdot 10^{-6}$, d) metodą pomiaru przewodnictwa nasyconego roztworu — $S = 5,35 \cdot 10^{-6}$.

2) Żelazocyjanek miedziowy $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Rozpuszczalność oznaczono tylko metodą pomiaru SEM ogniwa Cu/Ag — $S = 3,74 \cdot 10^{-6}$.

3) Żelazocyjanek kobaltowy $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$: a) metodą polarograficzną — $S = 3,00 \cdot 10^{-6}$, b) metodą fotokolorymetryczną — $S = 3,50 \cdot 10^{-6}$, c) metodą pomiaru przewodnictwa — $S = 2,55 \cdot 10^{-6}$.

NFCh-7

Badania układu $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$

Investigation of the System $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$

J. BERAK

Katedra Chemii Nieorganicznej i Politechniki, Wrocław

Zbadano reakcje fluorku wapniowego z fosforanami wapniowymi oraz ustalono wykres fazowy układu $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$ w zakresie $\text{CaO} - \text{CaP}_2\text{O}_6 - \text{CaF}_2$.

Fluoroapatyt jest jedynym związkiem chemicznym potrójnym występującym w powyższym zakresie składów. Zarówno w fazie ciekłej jak i stałej nie reaguje on

- z tlenkiem wapniowym, fluorkiem wapniowym, fosforanem czterowapniowym i ortofosforanem wapniowym, lecz tworzy z nimi mieszaniny eutektyczne, natomiast z piro- i metafosforanem wapniowym reaguje z wydzielaniem gazowego tlenofluorku fosforowego.

NFCh-8

Badania nad przewodnictwem elektrycznym katalizatorów w toku reakcji utleniania CO do CO₂

Studies on the Electric Conductance of Catalysts During the Oxidation of Carbon Monoxide to Carbon Dioxide

A. BIELAŃSKI, J. SŁOCZYŃSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badano zmiany przewodnictwa elektrycznego katalizatora NiO w czasie, gdy na jego powierzchni przebiegała reakcja utleniania CO do CO₂. Jednocześnie z pomiarami przewodnictwa oznaczano stopień przereagowania, co pozwoliło na znalezienie równań kinetycznych tej reakcji.

Badania prowadzono metodą statyczną i quasistatyczną, w zakresie temp. 200 — 350° dla mieszanin o zmiennym stosunku molowym substratów. Zbadano również wpływ chemisorpcji czystych reagentów na przewodnictwo elektryczne NiO.

W atmosferze reagentów zawierającej nadmiar tlenu zmiany przewodnictwa w stosunku do przewodnictwa NiO ogrzewanego przez dłuższy czas w atmosferze O₂ pod ciśnieniem równym ciśnieniu parcjalnemu w mieszaninie są niewielkie, przy czym przewodnictwo ustala się przed zakończeniem reakcji. W przypadku mieszanin o nadmiarze CO zmiany przewodnictwa NiO są większe, a przewodnictwo nie ustala się nawet po zakończeniu reakcji.

W oparciu o otrzymane wyniki przedyskutowano mechanizm procesu utleniania CO do CO₂.

NFCh-9

Odwracalność procesu elektrodowego w przypadku ukrytych prądów granicznych

Irreversibility of „Unaffected” Wave in Case of Interfering Electrode Reactions

J. BIERNAT

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław

- W dotychczasowych badaniach polarograficznych ukrytych prądów granicznych nie zwrócono uwagi na zmianę charakteru procesu elektrodowego pierwszej fali w przypadku ukrytych prądów granicznych I rodzaju. Z rozważań kinetycznych wynika, że proces elektrodowy, zachodzący na pierwszej fali, zmienia swój pier-

wrotnie odwracalny charakter na nieodwracalny, co spowodowane jest chemiczną reakcją następczą, usuwającą produkt reakcji elektrodowej (reakcja dezaktywacji). Odzwierciadla się to w zależności potencjału półfali od czasu trwania kropli i stosunku $\Delta E/\Delta t \frac{i}{i_d - i}$. Pomiaru potwierdzają wysnute wnioski.

Typowym przykładem jest redukcja tlenu cząsteczkowego. Utworzony jon O_2^{2-} jest w pewnej mierze trwały w środowisku alkalicznym (pH 13) i równowaga elektrodowa jest zachowana. W środowisku obojętnym i kwaśnym ulega on nieodwracalnej protonizacji i proces staje się nieodwracalny. W środowisku obojętnym mogą zajść dalsze reakcje następcze. W środowisku alkalicznym mogą także zajść następce reakcje jonu O_2^{2-} z jonami Tl (I), Pb(II) i Mn(III) z częściową regeneracją tlenu cząsteczkowego, co dodatkowo komplikuje zależności kinetyczne procesu elektrodowego.

NFCh-10

Badania nad przekrojem $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$ w układzie potrójnym $CaO - MgO - P_2O_5$

Studies on the Section $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$ in the Ternary System $CaO - MgO - P_2O_5$

W. BOBROWICKI, K. SŁAWSKI

Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

W trakcie badań termofosfatów siarczanowo-magnezowych zbadano między innymi przekrój $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$ w układzie potrójnym $CaO - MgO - P_2O_5$ w celu wyjaśnienia mechanizmu tworzenia się termofosfatu siarczanowo-magnezowego. Stwierdzono występowanie linii rentgenograficznych przynależnych do nieznanej fazy powstającej przy stapianiu siarczanu magnezu z apatylem. Linie te występowały szczególnie wyraźnie w stopach fosforanu trójmagnezowego z apatylem.

W przekroju $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$, który okazał się pseudobinary, występuje perytektyk o składzie 48% $Mg_3(PO_4)_2$ i temp. 1169°C, oraz eutektyk o składzie około 66% $Mg_3(PO_4)_2$ i t. t. 1111°. W temp. perytektycznej 1169° tworzy się związek o wzorze $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$, nieznanym dotychczas. Istnienie tego związku stwierdzono za pomocą analiz termicznej, rentgenograficznej i mikroskopowej. Wyniki badań potwierdzono przez pomiary objętości właściwej w całym przekroju. Diagram rentgenowski nowego związku jest zgodny z diagramami rentgenowskimi stopów fosforanu trójmagnezowego z apatylem, przy stosunku $Mg_3(PO_4)_2 : Ca_3(PO_4)_2$ (w apatyle) bliskim jedności.

Dodatek $Mg_3(PO_4)_2$ do $Ca_3(PO_4)_2$ stabilizuje odmianę $\beta - Ca_3(PO_4)_2$ przyczyniając się do słabej jego rozpuszczalności w 2%-owym kwasie cytrynowym, natomiast dodatek $Ca_3(PO_4)_2$ do $Mg_3(PO_4)_2$ nie ma wpływu na tę rozpuszczalność. Związek podwójny $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ jest dobrze rozpuszczalny w 2%-owym kwasie cytrynowym.

Istnieje duże podobieństwo wzorcowych diagramów rentgenowskich dla związku podwójnego $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ i dla $\alpha - Ca_3(PO_4)_2$, co świadczyłoby, że struktury obu związków są izomorficzne.

NFCh-11

Otrzymywanie monokryształów siarczku kadmu

The Method of Production the Monocrystals of Cadmium Sulfide

S. BURSA

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Szczecin

Pracę nad otrzymywaniem monokryształów siarczku kadmu podjęto ze względu na jego własności fotoprzewodnictwa. Starano się otrzymać kryształy o wymiarach użytecznych w praktyce. Zastosowano tu znaną metodę, podaną przez R. Lorenza i R. Frelichsa, usiłowano jednak znaleźć optymalne warunki powstawania możliwie dużych, dobrze wykształconych kryształów. Powinny one powstawać przy niewielkich stężeniach reagujących składników: pary Cd i siarki lub H_2S . Opierając się na rozważaniach termodynamicznych obliczono stałą równowagi reakcji syntezy CdS w fazie gazowej w różnych temperaturach. Wyciągnięto stąd wnioski na temat prawdopodobnego stopnia przesylenia w momencie tworzenia się kryształów. W celu jego zmniejszenia stosowano bardzo powolny przepływ reagentów i ich rozcieńczenie gazem obojętnym. Niską wartość fotoprzewodnictwa uzyskanych dość dużych i dobrze wykształconych kryształów należy tłumaczyć obecnością nieodpowiednich zanieczyszczeń.

NFCh-12

Skutki chemiczne przemian jądrowych w halogenianach

Chemical Effects of Nuclear Transformations in Bromates and Iodates

I. G. CAMPBELL

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Zbadano skutki chemiczne przejścia izomerycznego ^{80m}Br — ^{80}Br oraz reakcji $^{79}Br(n, \gamma) ^{80}Br$ w bromianach, a także reakcji $^{127}I(n, \gamma) ^{128}I$ w jodanach. Ustalono mechanizm zrywania wiązania $Br-O$ w wyniku reakcji jądrowych. W bromianach znaleziono nietrwały produkt przejściowy i zbadano niektóre jego reakcje w roztworach i w kryształach.

Wyniki pozwalają na wyciągnięcie wniosków dotyczących względnego wpływu na przebieg reakcji gorącego atomu energii kinetycznej odrzutu i utraty elektronów w wyniku efektu Augera.

NFCh-13

Syntetyczne i naturalne nośniki typu krzemionek w badaniach elektronowo-mikroskopowych

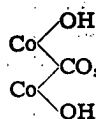
Synthetic and Natural Silica-Type Carriers in Electron Microscope Studies

A. CHMIELEWSKA I Z. SOKALSKI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Zbadano nośniki syntetyczne typu krzemionek dostarczone przez Bogucicką Fabrykę Superfosfatu oraz nośniki naturalne typu diatomee i ziem krzemionkowych.

Stwierdzono, że nośniki syntetyczne wykazują charakterystyczną budowę, nie spotykaną wśród znanych i dotychczas stosowanych nośników typu krzemionek. Zbudowane są z cienkich zbliżonych do kół płytek. W odróżnieniu od ziem krzemionkowych i ziem okrzemkowych odznaczają się znaczną odpornością na działania czynników peptyzujących krzemionkę. Osadzona na nośnikach syntetycznych masa kontaktowa do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha wykazuje zdecydowanie różne własności w stosunku do mas osadzonych na nośnikach typu ziem okrzemkowych lub ziem krzemionkowych. W stosunku do mas kontaktowych typu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ powierzchnie nośników syntetycznych zachowują się jako bardziej hydrofobowe niż w stosunku do mas kontaktowych typu:



NFCh-14

Badania polarograficzne izopolikwasów molibdenu

Polarographic Studies on Molybdenum Isopoly-Acids

J. CHOJNACKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
Kierownik Katedry: prof. dr W. Jakób

Badania równowagi w zakwaszonych roztworach molibdenianów, prowadzone różnymi metodami fizykochemicznymi, prowadzą do rozbieżności w poglądach na skład i strukturę tworzących się w zakwaszonych roztworach polianionów kwasu molibdenowego.

Zadaniem referowanej pracy było polarograficzne badanie zmian zachodzących w zakwaszonych roztworach molibdenianów. Doświadczenia prowadzono w roztworach Na_2MoO_4 zakwaszonych niekompleksotwórczymi kwasami HNO_3 lub HClO_4 . Równolegle oznaczano pH roztworów kwasu i elektrolitu podstawowego przed i po wprowadzeniu molibdenianu. Pozwalało to na przybliżoną ocenę liczby jonów H^+ zużywanych na przebudowę polianionów. Stwierdzono, że:

1. jon MoO_4^{2-} bytujący w roztworach o wyższych pH nie redukuje się polarograficznie;
2. redukcja na kroplowej elektrodzie rtęciowej zaczyna się dopiero od pH 4,0. W miarę spadku pH wartość prądu dyfuzyjnego wzrasta linearnie aż do osiągnięcia $\text{pH} \approx 2,15$, co może wskazywać na wzrost stężenia ulegającego redukcji polianionu;
3. w zakresie pH 2,15 — 1,6 wartość prądu dyfuzyjnego jest stała. W tym zakresie kwasowości metoda polarograficzna mogłaby służyć do ilościowego oznaczenia molibdenu;
4. po spadku pH poniżej 1,6 wysokość fali wzrasta ponownie linearnie, jednak przy wyższej niż poprzednio wartości współczynnika kierunkowego. Równocześnie potencjał półfali przesuwa się ku wartościom dodatnim;
5. po dalszym wzroście pH do 1,5 zauważono w niektórych doświadczeniach powstawanie drugiej fali redukcyjnej, mogącej pochodzić od wysoko spolimeryzowanych anionów kwasu molibdenowego.

Wyniki te potwierdzają tezę o nieredukowalności tetragonalnego jonu MoO_4^{3-} . Redukcja staje się możliwa z chwilą zaburzenia symetrii tej struktury, np. w wyniku powstania „kwaśnych” polianionów.

NFCh-15

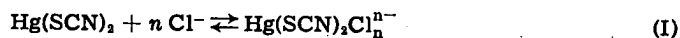
Otrzymanie jonu kompleksowego $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$

The Preparation of Complex Ion $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$

M. CZAKIS, I. FALKOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Rodanek rtęciowy rozpuszcza się w roztworach chlorków, tworząc jony kompleksowe:



Metodą rozpuszczalności wyznaczono liczbę koordynacyjną n , stałą równowagi reakcji (I) oraz stałą wtórnej dysocjacji otrzymanego jonu.

Rozpuszczalność rodanku rtęciowego jest funkcją liniową stężenia jonów chlorkowych. Tangens kąta nachylenia prostej równa się 1,14, co wskazuje na tworzenie się jonów kompleksowych $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$. Stała równowagi reakcji (I) ma wartość $K = 0,41 \pm 0,04$. Stała wtórnej dysocjacji jonu kompleksowego $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$ $K_{wt} = 1,01 \pm 0,1 \cdot 10^{-7}$, w temp. 20°C . Stałą moc jonową $\mu = 0,5$ utrzymywano azotanem sodowym.

Jon $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$ wytrąca takie same barwne osady z kationami Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} jak i rodanortęcian oraz daje reakcje współstrącania.

NFCh-16

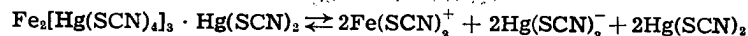
O reakcjach redoksowych w roztworach rodanortęcianów żelazowego i żelazowego

On Redox Reactions in the Solutions of Ferric and Ferrous Mercury-Thiocyanates

M. CZAKIS, B. LEWANDOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Fotometrycznie stwierdzono, że w roztworach wodnych rodanortęcianu żelazowego ustala się równowaga:



Stan równowagi zostaje zakłócony występującą redukcją jonów Fe^{3+} do jonów Fe^{2+} przez jony rodankowe, które utleniają się do $(\text{SCN})_2$. Szybkość procesu redukcji wzrasta ze wzrostem temperatury.

W wodnych roztworach rodanortęcianu żelazowego przebiega proces odwrrotny, wywołany utlenianiem jonów żelazowych tlenem z powietrza. Szybkość procesu utleniania wzrasta z temperaturą.

Maksimum absorpcji światła w roztworach rodanortęcianu żelazowego występuje przy $\lambda = 469 \text{ m}\mu$. W roztworach rodanortęcianu żelazowego maksimum absorpcji występuje przy $\lambda = 469 \text{ m}\mu$, przy $\lambda = 533 \text{ m}\mu$ występuje minimum absorpcji i następnie ponowny jej wzrost.

NFCh-17

Zmiany form krystalicznych pod wpływem czynników fizykochemicznych

The Changing of Crystal Forms by the Influence Physico-Chemicals Properties

Pracownik Instytutu Chemii Fizycznej Z. CZERWIŃSKI
Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

(1) Dodatek substancji obcych do przesyconych roztworów soli powoduje zazwyczaj zmianę form krystalicznych wydzielającej się fazy stałej.

Na zmianę form krystalicznych mogą wpływać substancje powierzchniowe czynne, kompleksy powstające z substancji krystalizującej i jonów zanieczyszczających oraz domieszki adsorbujące się selektywnie na powierzchni powstającego kryształu i zmieniające szybkość wzrostu ścian.

Przeprowadzone badania nad krystalizacją: NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 i MgSO_4 wykazały, że ciała kapilarnie czynne wpływają tylko na wielkość wydzielających się kryształów. Wpływ powstających kompleksów na formę krystaliczną potwierdza się w kilku przypadkach. Największy wpływ wywierają domieszki adsorbujące się selektywnie na powierzchni ścian kryształów, co potwierdzono drogą pomiarów adsorpcji w specjalnej aparaturze.

Niezależnie od tego pomiary SEM ogniwa z elektrodą kryształową i elektrodą kalomelową jako porównawczą potwierdzają słuszność powyższych wniosków. Również rentgenogramy kryształów, otrzymanych z czystych i zanieczyszczonych roztworów przesyconych, potwierdzają wpływ adsorpcji na zmianę form krystalicznych.

NFCh-18

Formowanie centrów typu F i V w chlorku i bromku potasowym pod wpływem promieniowania rentgenowskiego

The Formation of F and V Centres in Kalium Chloride and Bromide Through Action of X-Rays

J. DAMM
Imperial College of Science and Technology, London

Zbadano mechanizm powstawania centrów F i V w monokryształach chlorku i bromku potasowego, stosując różne czasy naswietlań promieniami rentgenowskimi, przy różnych grubościach preparatów, w zakresie temperatur od temp. ciekłego azotu do temp. pokojowej.

**VI JUBILEUSZOWY ZJAZD
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

STRESZCZENIA KOMUNIKATÓW

9 – 12 WRZEŚNIA 1959

WARSZAWA

Zeszyt specjalny dwumiesięcznika

„CHEMIA ANALITYCZNA”

*Wszystkie komunikaty drukowane w niniejszym zeszycie wpłynęły do
Komitetu Organizacyjnego Zjazdu przed 15.III.1959 r.*

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Warszawa, Miodowa 10

Nakład 2.100+50 egz.	Oddano do składania 25 V 1959
Ark. wyd. 32,5 ark. druk. 30	Podpisano do druku 14 VIII 59 r.
Papier Pelur 55 g	Zamówienie Nr 891/59 W-5
Karton kl. III 220 g	Druk ukończono w sierpniu 1959

Drukarnia im. Rewolucji Październikowej. Warszawa

SPIS TRESCI

	Str.
1. Sekcja chemii fizycznej nieorganicznej	5
2. Sekcja chemii fizycznej organicznej	99
3. Sekcja chemii organicznej	163
4. Sekcja chemii analitycznej	297
5. Sekcja technologii nieorganicznej	381
6. Sekcja technologii organicznej	419
7. Skorowidz autorski	467

SEKCJA
FIZYKOCHEMICZNA NIEORGANICZNA

NFCh-1

Wpływ wnikania wodoru na potencjał katod żelaznych polaryzowanych w roztworze kwasu siarkowego. II

The Influence of Hydrogen Penetration on the Potential of Iron Cathodes Polarized in Sulphuric Acid Solution. II

H. ANGERSTEIN-KOZŁOWSKA
Katedra Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki, Warszawa
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Badano krzywe polaryzacji drutów żelaznych w 0,4n kwasie siarkowym lub w roztworze kwasu z dodatkiem As_2O_3 . Jako miarę nawodorowania drutów przyjęto ich wytrzymałość na wielokrotne skręcanie. Zaobserwowano występowanie pewnej równoległości między poszczególnymi etapami nawodorowania a zmianami potencjału katod żelaznych w czasie polaryzacji. Największy wpływ wodoru na potencjał występuje w warunkach powstawania roztworu stałego wodoru w żelazie. Po nasyceniu żelaza wodorem krzywe polaryzacji przebiegają tak jak na metalach, do których wódór nie wnika.

Na podstawie uzyskanych wyników można wnosić, że nawodorowanie powoduje przede wszystkim zmianę potencjału statycznego elektrody wodorowej na żelazie. Wytworzenie roztworu stałego wodoru w żelazie powoduje przesunięcie potencjału w kierunku dodatnim. Obecność arsenu w roztworze hamuje wnikanie wodoru do żelaza nie polaryzowanego i polaryzowanego w niewielkim stopniu. Rolę promotora wnikania spełnia arsen począwszy od potencjału, przy którym zaczyna się redukcja do arsenowodoru.

NFCh-2

Zwilżanie minerałów niesiarczkowych zanurzonych w fazie wodnej przez kwas olejowy, naftę i ich roztwory

The Wetting of Non-Sulphide Minerals Immersed in Aqueous Phase by Oleic Acid, Kerosene, and Their Solutions

J. BARCICKI
Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Kwas olejowy i nafta są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie i w zawiesinie flotacyjnej egzystują w stadium początkowym w postaci emulsji. Celem niniejszej pracy było zbadanie warunków zwilżania powierzchni minerału (fosforytu) po-

krytej fazą wodną przez krople kwasu olejowego, nafty i ich mieszanin. Do określenia zwilżalności fazą 0 posługiwano się wyrażeniem na energię rozlewania lub wg Harkinsa współczynnikiem rozlewności: $s = \gamma (\cos \phi - 1)$. Na energię wypierania jednej cieczy przez drugą nie mieszającą się z nią wyprowadzono wyrażenie:

$$-dF/ds = E_{S/A} - E_{S/B} = 2\gamma \cos \Theta$$

gdzie γ — napięcie międzyfazowe O/woda. Fazą wodną był rozc. bufor boranowy o pH 8,2, 9 i 10. Stwierdzono, że γ , Θ oraz związane z nimi s i $E_{S/A} - E_{S/B}$ zmieniają się w czasie wobec reakcji kwasu olejowego na granicy faz z alkalicznym roztworem wodnym. Po upływie określonego czasu ustala się równowaga.

Mieszaniny kwasu olejowego i nafty zwilżają lepiej powierzchnię minerału od czystych składników. Dodatnie wartości energii wypierania dla fazy O osiągane są natychmiast lub w bardzo krótkim czasie po zetknięciu kropli z ciałem stałym. Również dodatnią wartość energii wypierania osiąga przy wyższych pH czysty kwas olejowy, jednak osiągnięcie wartości dodatniej następuje dopiero po pewnym czasie

Poważną rolę w działaniu cieczy apolarnej na wydajność flotacji należy przypisać znacznie wyższej zdolności zwilżania mieszaniny kolektora i cieczy apolarnej w stosunku do minerału zanurzonego w roztworze wodnym. Znaczna intensyfikacja procesu w przypadku dodawania kolektora w postaci mieszaniny z naftą w porównaniu do oddzielnego ich wprowadzenia wywołana jest również lepszą zwilżalnością minerału kolektorem mieszanym.

NFCh-3

Krzywa binodalna układu $\text{CdSO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ w świetle liczb hydratacyjnych

The Binodal Curve and Hydration in the System $\text{CdSO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$

A. BASIŃSKI, S. PO CZOPKO

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Wyznaczono krzywą binodalną układu $\text{CdSO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ oraz podano próbę interpretacji otrzymanych wyników w świetle liczb hydratacyjnych. Korzystając z założenia, iż cała woda zawarta w obserwowanej fazie układu dzieli się na wodę pozostającą w zasięgu oddziaływania cząsteczek CdSO_4 i na wodę pozostającą w zasięgu oddziaływania cząsteczek $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, autorzy wyznaczają „liczby hydratacji całkowitej”, będące funkcją składu sumarycznego roztworu (fazy). Liczbę hydratacji całkowitej danej substancji zdefiniowano jako liczbę cząsteczek wody pozostających w zasięgu oddziaływania 1 cząsteczki tej substancji w roztworze o danym składzie sumarycznym. Wyznaczone liczby hydratacyjne pozwalają każdej z faz układu przypisać formalnie określoną „budowę wewnętrzną”. Niektóre funkcje wyznaczonych liczb hydratacyjnych dostarczają pewnych informacji co do położenia punktu splotu oraz linii wiążących.

NFCh-4

Kinetyka chemisorpcji wodoru na proszku kobaltowym

Kinetics of Chemisorption of Hydrogen on Cobalt Powder

A. BASIŃSKI, Z. RÓJEK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Przeprowadzono pomiary prędkości chemisorpcji wodoru na proszku kobaltowym w przedziale temperatur od 160°C do 400°C. Stwierdzono, że jest to typowa adsorpcja aktywowana. Ze wzrostem temperatury rośnie prędkość adsorpcji i ilość adsorbowanego gazu. Na początku każdego pomiaru występuje bardzo szybka adsorpcja o charakterze zbliżonym do adsorpcji fizycznej (prędkość jej nie daje się mierzyć).

Zależność wielkości chemisorpcji od czasu daje się wyrazić równaniem:

$$q = a t^{1/2} + c$$

gdzie q oznacza ilość zaadsorbowanego gazu przez 1 g adsorbenta w czasie t , zaś a i c — stałe. Stała c wyraża w przybliżeniu ilość gazu zaadsorbowaną w okresie początkowym, gdy $t = 0$.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono wartości energii aktywacji adsorpcji z równania:

$$E = \frac{R \ln t_1/t_2}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

gdzie t_1 i t_2 jest to czas wyrażony w minutach, potrzebny na to, aby adsorbent zaadsorbował tę samą ilość gazu w dwóch różnych temperaturach T_1 i T_2 . Tak otrzymane wartości energii aktywacji zależą w dużym stopniu od wyboru dwóch krzywych kinetycznych, a co za tym idzie — od ilości zaadsorbowanego gazu i temperatury pomiaru.

NFCh-5

Badania nad otrzymywaniem i oczyszczaniem koloidów metodą jonitową

The Study of the Preparation and Purification of Colloidal Solutions by Ion-Exchange Resin

A. BASIŃSKI, M. SIEROCKA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

W pracach nad mechanizmem otrzymywania i oczyszczania koloidów metodą jonitową zbadano hydrozole wodorotlenków żelaza, glinu, chromu, niklu i kadmu, uwodnionych tlenków kwasu molibdenowego, wolframowego i wanadowego. Przebieg procesu koloidowania śledzono mierząc przewodnictwo elektryczne, roztwo-

rów, pH oraz stopień wymiany w zależności od czasu trwania procesu i ilości jonitu.

Proces wymiany jonowej na jonicie prowadzono metodą statyczną i dynamiczną.

Z przeprowadzonych badań wynika, że przebieg procesu otrzymywania i oczyszczania koloidów na jonitach zależy od następujących parametrów: a) stężenia roztworów; b) wartości pH; c) charakteru jonitu (oczyszczanie wodorotlenku żelazowego można prowadzić na anionicie słabozasadowym i na dowolnym kationicie); d) prędkości przepływu przez kolumnę w metodzie dynamicznej.

W procesie oczyszczania koloidów za pomocą jonitów zachodzi zarówno proces wymiany jak i adsorpcja na powierzchni jonitu. W przypadku oczyszczania zolu metodą statyczną występuje prawdopodobnie tylko proces wymiany.

NFCh-6

O rozpuszczalności żelazocyjaneków metali ciężkich

On the Solubility of Heavy Metals Ferrocyanides

A. BASIŃSKI, W. SZYMAŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Opierając się na stałości składu osadów uzyskanych przez wytrącanie żelazocyjanekiem litowym zbadano rozpuszczalność następujących żelazocyjaneków metodami fizykochemicznymi.

1) Żelazocyjanek kadmowy $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Rozpuszczalność oznaczona kolejnymi metodami wynosi: a) metodą pomiaru SEM ogniwa Cd/Ag — $S = 6,22 \cdot 10^{-6}$ mola-litr, b) metodą polarograficzną — $S = 6,30 \cdot 10^{-6}$, c) metodą fotokolorymetryczną — $S = 6,98 \cdot 10^{-6}$, d) metodą pomiaru przewodnictwa nasyconego roztworu — $S = 5,35 \cdot 10^{-6}$.

2) Żelazocyjanek miedziowy $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Rozpuszczalność oznaczono tylko metodą pomiaru SEM ogniwa Cu/Ag — $S = 3,74 \cdot 10^{-6}$.

3) Żelazocyjanek kobaltawy $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$: a) metodą polarograficzną — $S = 3,00 \cdot 10^{-6}$, b) metodą fotokolorymetryczną — $S = 3,50 \cdot 10^{-6}$, c) metodą pomiaru przewodnictwa — $S = 2,55 \cdot 10^{-6}$.

NFCh-7

Badania układu $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$

Investigation of the System $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$

J. BERAŁ

Katedra Chemii Nieorganicznej i Politechniki, Wrocław

Zbadano reakcje fluorku wapniowego z fosforanami wapniowymi oraz ustalono wykres fazowy układu $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaF}_2$ w zakresie $\text{CaO} - \text{CaP}_2\text{O}_6 - \text{CaF}_2$.

Fluoroapatyt jest jedynym związkiem chemicznym potrójnym występującym w powyższym zakresie składów. Zarówno w fazie ciekłej jak i stałej nie reaguje on

- z tlenkiem wapniowym, fluorkiem wapniowym, fosforanem czterowapniowym i ortofosforanem wapniowym, lecz tworzy z nimi mieszaniny eutektyczne, natomiast z piro- i metafosforanem wapniowym reaguje z wydzielaniem gazowego tlenofluorku fosforowego.

NFCh-8

**Badania nad przewodnictwem elektrycznym katalizatorów
w toku reakcji utleniania CO do CO₂**

**Studies on the Electric Conductance of Catalysts During the Oxidation
of Carbon Monoxide to Carbon Dioxide**

A. BIELAŃSKI, J. SŁOCZYŃSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badano zmiany przewodnictwa elektrycznego katalizatora NiO w czasie, gdy na jego powierzchni przebiegała reakcja utleniania CO do CO₂. Jednocześnie z pomiarami przewodnictwa oznaczano stopień przereagowania, co pozwoliło na znalezienie równań kinetycznych tej reakcji.

Badania prowadzono metodą statyczną i quasistatyczną, w zakresie temp. 200 — 350° dla mieszanin o zmiennym stosunku molowym substratów. Zbadano również wpływ chemisorpcji czystych reagentów na przewodnictwo elektryczne NiO.

W atmosferze reagentów zawierającej nadmiar tlenu zmiany przewodnictwa w stosunku do przewodnictwa NiO ogrzewanego przez dłuższy czas w atmosferze O₂ pod ciśnieniem równym ciśnieniu parcialnemu w mieszaninie są niewielkie, przy czym przewodnictwo ustala się przed zakończeniem reakcji. W przypadku mieszanin o nadmiarze CO zmiany przewodnictwa NiO są większe, a przewodnictwo nie ustala się nawet po zakończeniu reakcji.

W oparciu o otrzymane wyniki przedyskutowano mechanizm procesu utleniania CO do CO₂.

NFCh-9

**Odwracalność procesu elektrodowego w przypadku ukrytych
prądów granicznych**

**Irreversibility of „Unaffected” Wave in Case of Interfering Electrode
Reactions**

J. BIERNAT

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław

- W dotychczasowych badaniach polarograficznych ukrytych prądów granicznych nie zwrócono uwagi na zmianę charakteru procesu elektrodowego pierwszej fali w przypadku ukrytych prądów granicznych I rodzaju. Z rozważań kinetycznych wynika, że proces elektrodowy, zachodzący na pierwszej fali, zmienia swój pier-

wołnie odwracalny charakter na nieodwracalny, co spowodowane jest chemiczną reakcją następczą, usuwającą produkt reakcji elektrodowej (reakcja dezaktywacji). Odzwierciadla się to w zależności potencjału półfali od czasu trwania kropli i stosunku $\Delta E / \Delta \lg \frac{i}{i_d - i}$. Pomiaru potwierdzają wysnute wnioski.

Typowym przykładem jest redukcja tlenu cząsteczkowego. Utworzony jon O_2^{2-} jest w pewnej mierze trwały w środowisku alkalicznym (pH 13) i równowaga elektrodowa jest zachowana. W środowisku obojętnym i kwaśnym ulega on nieodwracalnej protonizacji i proces staje się nieodwracalny. W środowisku obojętnym mogą zajść dalsze reakcje następcze. W środowisku alkalicznym mogą także zajść następne reakcje jonu O_2^{2-} z jonami Tl (I), Pb(II) i Mn(III) z częściową regeneracją tlenu cząsteczkowego, co dodatkowo komplikuje zależności kinetyczne procesu elektrodowego.

NFCh-10

Badania nad przekrojem $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$ w układzie potrójnym $CaO - MgO - P_2O_5$

Studies on the Section $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$ in the Ternary System $CaO - MgO - P_2O_5$

W. BOBROWICKI, K. SŁAWSKI

*Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

W trakcie badań termofosfatów siarczanowo-magnezowych zbadano między innymi przekrój $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$ w układzie potrójnym $CaO - MgO - P_2O_5$ w celu wyjaśnienia mechanizmu tworzenia się termofosfatu siarczanowo-magnezowego. Stwierdzono występowanie linii rentgenograficznych przynależnych do nieznannej fazy powstającej przy stapianiu siarczanu magnezu z apatylem. Linie te występowały szczególnie wyraźnie w stopach fosforanu trójmagnezowego z apatylem.

W przekroju $Ca_3(PO_4)_2 - Mg_3(PO_4)_2$, który okazał się pseudobinary, występuje perytektyk o składzie 48% $Mg_3(PO_4)_2$ i temp. 1169°C, oraz eutektyk o składzie około 66% $Mg_3(PO_4)_2$ i t. t. 1111°C. W temp. perytektycznej 1169°C tworzy się związek o wzorze $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$, nieznanu dotychczas. Istnienie tego związku stwierdzono za pomocą analiz termicznej, rentgenograficznej i mikroskopowej. Wyniki badań potwierdzono przez pomiary objętości właściwej w całym przekroju. Diagram rentgenowski nowego związku jest zgodny z diagramami rentgenowskimi stopów fosforanu trójmagnezowego z apatylem, przy stosunku $Mg_3(PO_4)_2 : Ca_3(PO_4)_2$ (w apatyle) bliskim jedności.

Dodatek $Mg_3(PO_4)_2$ do $Ca_3(PO_4)_2$ stabilizuje odmianę $\beta - Ca_3(PO_4)_2$ przyczyniając się do słabej jego rozpuszczalności w 2%-owym kwasie cytrynowym, natomiast dodatek $Ca_3(PO_4)_2$ do $Mg_3(PO_4)_2$ nie ma wpływu na tę rozpuszczalność. Związek podwójny $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ jest dobrze rozpuszczalny w 2%-owym kwasie cytrynowym.

Istnieje duże podobieństwo wzorcowych diagramów rentgenowskich dla związku podwójnego $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ i dla $\alpha - Ca_3(PO_4)_2$, co świadczyłoby, że struktury obu związków są izomorficzne.

NFCh-11

Otrzymywanie monokryształów siarczku kadmu

The Method of Production the Monocrystals of Cadmium Sulfide

S. BURSA

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Szczecin

Pracę nad otrzymywaniem monokryształów siarczku kadmu podjęto ze względu na jego własności fotoprzewodnictwa. Starano się otrzymać kryształy o wymiarach użytecznych w praktyce. Zastosowano tu znaną metodę, podaną przez R. Lorenza i R. Frelichsa, usiłowano jednak znaleźć optymalne warunki powstawania możliwie dużych, dobrze wykształconych kryształów. Powinny one powstawać przy niewielkich stężeniach reagujących składników: pary Cd i siarki lub H_2S . Opierając się na rozważaniach termodynamicznych obliczono stałą równowagi reakcji syntezy CdS w fazie gazowej w różnych temperaturach. Wyciągnięto stąd wnioski na temat prawdopodobnego stopnia przesylenia w momencie tworzenia się kryształów. W celu jego zmniejszenia stosowano bardzo powolny przepływ reagentów i ich rozcieńczenie gazem obojętnym. Niską wartość fotoprzewodnictwa uzyskanych dość dużych i dobrze wykształconych kryształów należy tłumaczyć obecnością nieodpowiednich zanieczyszczeń.

NFCh-12

Skutki chemiczne przemian jądrowych w halogenianach

Chemical Effects of Nuclear Transformations in Bromates and Iodates

I. G. CAMPBELL

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Zbadano skutki chemiczne przejścia izomerycznego ^{80m}Br — ^{80}Br oraz reakcji $^{79}Br(n, \gamma) ^{80}Br$ w bromianach, a także reakcji $^{127}I(n, \gamma) ^{128}I$ w jodanach. Ustalono mechanizm zrywania wiązania $Br-O$ w wyniku reakcji jądrowych. W bromianach znaleziono nietrwały produkt przejściowy i zbadano niektóre jego reakcje w roztworach i w kryształach.

Wyniki pozwalają na wyciągnięcie wniosków dotyczących względnego wpływu na przebieg reakcji gorącego atomu energii kinetycznej odrzutu i utraty elektronów w wyniku efektu Augera.

NFCh-13

Syntetyczne i naturalne nośniki typu krzemionek w badaniach elektronowo-mikroskopowych

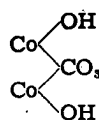
Synthetic and Natural Silica-Type Carriers in Electron Microscope Studies

A. CHMIELEWSKA I Z. SOKALSKI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Głównice

Zbadano nośniki syntetyczne typu krzemionek dostarczone przez Bogucką Fabrykę Superfosfatu oraz nośniki naturalne typu diatomee i ziem krzemionkowych.

Stwierdzono, że nośniki syntetyczne wykazują charakterystyczną budowę, nie spotykaną wśród znanych i dotychczas stosowanych nośników typu krzemionek. Zbudowane są z cienkich zbliżonych do kół płytek. W odróżnieniu od ziem krzemionkowych i ziem okrzemkowych odznaczają się znaczną odpornością na działania czynników peptyzujących krzemionkę. Osadzona na nośnikach syntetycznych masa kontaktowa do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha wykazuje zdecydowanie różne własności w stosunku do mas osadzonych na nośnikach typu ziem okrzemkowych lub ziem krzemionkowych. W stosunku do mas kontaktowych typu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ powierzchnie nośników syntetycznych zachowują się jako bardziej hydrofobowe niż w stosunku do mas kontaktowych typu:



NFCh-14

Badania polarograficzne izopolikwasów molibdenu

Polarographic Studies on Molybdenum Isopoly-Acids

J. CHOJNACKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
Kierownik Katedry: prof. dr W. Jakób

Badania równowagi w zakwaszonych roztworach molibdenianów, prowadzone różnymi metodami fizykochemicznymi, prowadzą do rozbieżności w poglądach na skład i strukturę tworzących się w zakwaszonych roztworach polianionów kwasu molibdenowego.

Zadaniem referowanej pracy było polarograficzne badanie zmian zachodzących w zakwaszonych roztworach molibdenianów. Doświadczenia prowadzono w roztworach Na_2MoO_4 zakwaszonych niekompleksotwórczymi kwasami HNO_3 lub HClO_4 . Równolegle oznaczano pH roztworów kwasu i elektrolitu podstawowego przed i po wprowadzeniu molibdenianu. Pozwalało to na przybliżoną ocenę liczby jonów H^+ zużywanych na przebudowę polianionów. Stwierdzono, że:

1. jon MoO_4^{2-} bytujący w roztworach o wyższych pH nie redukuje się polarograficznie;
2. redukcja na kroplowej elektrodzie rtęciowej zaczyna się dopiero od pH 4,0. W miarę spadku pH wartość prądu dyfuzyjnego wzrasta linearnie aż do osiągnięcia $\text{pH} \approx 2,15$, co może wskazywać na wzrost stężenia ulegającego redukcji półanionu;
3. w zakresie pH 2,15—1,6 wartość prądu dyfuzyjnego jest stała. W tym zakresie kwasowości metoda polarograficzna mogłaby służyć do ilościowego oznaczenia molibdenu;
4. po spadku pH poniżej 1,6 wysokość fali wzrasta ponownie linearnie, jednak przy wyższej niż poprzednio wartości współczynnika kierunkowego. Równocześnie potencjał półfali przesuwają się ku wartościom dodatnim;
5. po dalszym wzroście pH do 1,5 zauważono w niektórych doświadczeniach powstawanie drugiej fali redukcyjnej, mogącej pochodzić od wysoko spolimeryzowanych anionów kwasu molibdenowego.

Wyniki te potwierdzają tezę o nieredukowalności tetragonalnego jonu MoO_4^{2-} . Redukcja staje się możliwa z chwilą zaburzenia symetrii tej struktury, np. w wyniku powstania „kwaśnych” polianionów.

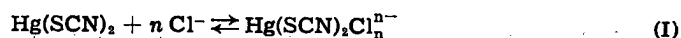
NFCh-15

Otrzymanie jonu kompleksowego $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$

The Preparation of Complex Ion $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$

M. CZAKIS, I. FALKOWSKA
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Rodanek rtęciowy rozpuszcza się w roztworach chlorków, tworząc jony kompleksowe:



Metodą rozpuszczalności wyznaczono liczbę koordynacyjną n , stałą równowagi reakcji (I) oraz stałą wtórnej dysocjacji otrzymanego jonu.

Rozpuszczalność rodanku rtęciowego jest funkcją liniową stężenia jonów chlorkowych. Tangens kąta nachylenia prostej równa się 1,14, co wskazuje na tworzenie się jonów kompleksowych $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$. Stała równowagi reakcji (I) ma wartość $K = 0,41 \pm 0,04$. Stała wtórnej dysocjacji jonu kompleksowego $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$ $K_{wt} = 1,01 \pm 0,1 \cdot 10^{-7}$, w temp. 20°C . Stałą moc jonową $\mu = 0,5$ utrzymywano azotanem sodowym.

Jon $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}^-$ wytrąca takie same barwne osady z kationami Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} jak i rodanortęcian oraz daje reakcje współstrącania.

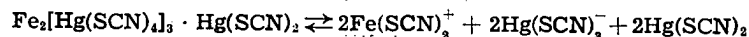
NFCh-16

O reakcjach redoksowych w roztworach rodanortęcianów żelazowego i żelazawego

On Redox Reactions in the Solutions of Ferric and Ferrous Mercury-Thiocyanates

M. CZAKIS, B. LEWANDOWSKA
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Fotometrycznie stwierdzono, że w roztworach wodnych rodanortęcianu żelazowego ustala się równowaga:



Stan równowagi zostaje zakłócony występującą redukcją jonów Fe^{3+} do jonów Fe^{2+} przez jony rodankowe, które utleniają się do $(\text{SCN})_2$. Szybkość procesu redukcji wzrasta ze wzrostem temperatury.

W wodnych roztworach rodanortęcianu żelazawego przebiega proces odwrotny, wywołany utlenianiem jonów żelazawych do żelazowych tlenem z powietrza. Szybkość procesu utleniania wzrasta z temperaturą.

Maksimum absorpcji światła w roztworach rodanortęcianu żelazowego występuje przy $\lambda = 469 \text{ m}\mu$. W roztworach rodanortęcianu żelazowego maksimum absorpcji występuje przy $\lambda = 469 \text{ m}\mu$, przy $\lambda = 533 \text{ m}\mu$ występuje minimum absorpcji i następnie ponowny jej wzrost.

NFCh-17

Zmiany form krystalicznych pod wpływem czynników fizykochemicznych

The Changing of Crystal Forms by the Influence Physico-Chemicals Properties

Z. CZERWIŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Dodatek substancji obcych do przesyconych roztworów soli powoduje zazwyczaj zmianę form krystalicznych wydzielającej się fazy stałej.

Na zmianę form krystalicznych mogą wpływać substancje powierzchniowe czynne, kompleksy powstające z substancji krystalizującej i jonów zanieczyszczających oraz domieszki adsorbujące się selektywnie na powierzchni powstającego kryształu i zmieniające szybkość wzrostu ścian.

Przeprowadzone badania nad krystalizacją: NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 i MgSO_4 wykazały, że ciała kapilarnie czynne wpływają tylko na wielkość wydzielających się kryształów. Wpływ powstających kompleksów na formę krystaliczną potwierdza się w kilku przypadkach. Największy wpływ wywierają domieszki adsorbujące się selektywnie na powierzchni ścian kryształów, co potwierdzono drogą pomiarów adsorpcji w specjalnej aparaturze.

Niezależnie od tego pomiary SEM ogniwa z elektrodą kryształową i elektrodą kalomelową jako porównawczą potwierdzają słuszność powyższych wniosków. Również rentgenogramy kryształów, otrzymanych z czystych i zanieczyszczonych roztworów przesyconych, potwierdzają wpływ adsorpcji na zmianę form krystalicznych.

NFCh-18

Formowanie centrów typu F i V w chlorku i bromku potasowym pod wpływem promieniowania rentgenowskiego

The Formation of F and V Centres in Kalium Chloride and Bromide Through Action of X-Rays

J. DAMM

Imperial College of Science and Technology, London

Zbadano mechanizm powstawania centrów F i V w monokryształach chlorku i bromku potasowego, stosując różne czasy naświetlań promieniami rentgenowskimi, przy różnych grubościach preparatów, w zakresie temperatur od temp. ciekłego azotu do temp. pokojowej.

NFCh-19

- **Badania nad przewodnictwem elektrycznym mieszanin $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ w czasie ich spiekania**
- **Studies on the Electric Conductance of the Mixtures $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ During Sintering**

J. DEREŃ, Z. BARUTOWICZ

Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badano zmiany przewodnictwa elektrycznego, następujące w toku reakcji $\text{MgO}_{(st)} + \text{Cr}_2\text{O}_3_{(st)} \rightarrow \text{MgCr}_2\text{O}_4_{(st)}$. Na podstawie tak otrzymanych wyników i wyników uzyskanych innymi metodami (rentgenograficzna, termograficzna, analiza chemiczna) podano przypuszczalny przebieg tej reakcji.

Reakcja pomiędzy tlenkami rozpoczyna się już w temp. ok. 500° , a jej pierwszym etapem jest pokrywanie ziaren MgO przez Cr_2O_3 . W temp. ok. $800-1000^\circ$ przebiega reakcja prowadząca poprzez nietrwałe połączenia do utworzenia produktu, który nie jest jednak identyczny z ostateczną fazą $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Tworzenie się tej ostatniej fazy rozpoczyna się w temp. ok. 1000° .

NFCh-20

Studia nad własnościami elektronowymi WO_3

Studies on the Electronic Properties of Tungsten Trioxide

J. DEREŃ, E. POLACZKOWA

Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badano temperaturową zależność przewodnictwa elektrycznego, charakterystyk prądowo-napięciowych i stałej dielektrycznej w zależności od składu i ciśnienia fazy gazowej oraz stopnia uprzedniego spiekania.

Na podstawie wyników tych badań podano przypuszczalny mechanizm wpływu zjawisk powierzchniowych na własności elektronowe WO_3 . W zakresie temp. $100-350^\circ\text{C}$ WO_3 jest elektronowym półprzewodnikiem domieszkowym i w tym zakresie temperatur zjawiska powierzchniowe odbijają się wybitnie na temperaturowym przebiegu przewodnictwa. Powyżej tej temperatury WO_3 staje się półprzewodnikiem samoistnym i procesy powierzchniowe nie wywierają decydującego wpływu na przewodnictwo.

NFCh-21

Badanie niektórych związków kompleksowych zawierających anion TeCl_6^{2-}

- **Investigation of Some Complex Compounds Containing the TeCl_6^{2-} Anion**

J. DOBROWOLSKI, R. KOREWA

Katedra Chemii Nieorganicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

Próbowano otrzymać krystaliczny kwas sześcioklorotellurawy $\text{H}_2\text{TeCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sposobem podanym przez Ripana i Pallade oraz przez krystalizację z roztworów TeO_2 lub TeCl_4 w kwasie solnym. Uzyskano wyniki negatywne. Istnienie wolnego

kwasu sześciochlorotellurawego wydaje się wątpliwe, gdyż anion TeCl_6^{2-} jest niezwykle wrażliwy na kontrpolaryzację, powodowaną przez kationy o małych promieniach lub o większych ładunkach elektrycznych.

Otrzymano Ti_2TeCl_6 nie opisanymi w literaturze sposobami: a) działaniem roztworów TeCl_4 lub $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ w kwasie solnym na Ti_2SO_4 rozpuszczony w 50%-owym H_2SO_4 ; b) ucieraniem stechiometrycznym ilości TeCl_4 z TiCl_3 . Zbadano własności fizyczne i chemiczne związku. Jest on bardziej wrażliwy na hydrolizę i trudniej rozpuszczalny niż sześciochlorotelluryny potasowców.

NFCh-22

O syntezie i własnościach niektórych nowych sześciochlorotellurynów zawierających duże kationy organiczne i nieorganiczne

On the Synthesis and Properties of Some New Hexachlorotellurites Containing Large Organic and Inorganic Cations

J. DOBROWOLSKI, R. KOREWA

Katedra Chemii Nieorganicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

Autorzy zajęli się syntezą i zbadaniem własności grupy sześciochlorotellurynów dwuazoniowych oraz grupy sześciochlorotellurynów kompleksowych kationów kobaltowych.

Do chwili obecnej otrzymano sześciochlorotelluryny: fenyldwuazoniowy $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{TeCl}_6$; α -naftylodwuazoniowy $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{TeCl}_6$; p-nitrofenyldwuazoniowy $(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2\text{TeCl}_6$ i m-nitrofenyldwuazoniowy. Związki te powstają w reakcjach podwójnej wymiany między odpowiednimi chlorkami dwuazoniowymi a TeCl_4 w kwasie solnym. Otrzymane sole są krystaliczne, żółte, trudnorozpuszczalne, wrażliwe na hydrolizę, nietrwale termicznie. Rodzaj podstawnika w pierścieniu aromatycznym oraz wielkość kationu wyraźnie wpływają na własności sześciochlorotellurynu. W reakcji TeCl_4 z $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ w kwasie solnym otrzymano krystaliczny, szarozielony związek o składzie: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\cdot\text{TeCl}_6$. Zbadano podstawowe własności fizyczne i chemiczne tej soli. Próby otrzymania innych związków tego typu są w toku.

NFCh-23

Próby wyodrębnienia krystalicznego kwasu sześciobromotellurawego i synteza soli talawej tego kwasu

Experiments for the Isolation of Crystalline Hexabromotellurous Acid and the Synthesis of the Thallous Salt of the Acid

J. DOBROWOLSKI, R. KOREWA, J. PREJZNER, T. SKARŻYŃSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

Wykazano, iż związek opisany przez Ripana i Palladę jako krystaliczny H_2TeBr_6 jest w istocie solą amonową tego kwasu. Próby wyodrębnienia wolnego kwasu sześciobromotellurawego, prowadzone różnymi metodami, dały wyniki negatywne. Roz-

twory, uzyskane przez rozpuszczenie TeBr_4 lub $\text{TeO}_2 \cdot aq$ w kwasie bromowodorowym, wykazywały duże stężenie jonów TeBr_6^{2-} . Otrzymano nie opisany w literaturze sześciobromotelluryn talawy Ti_2TeBr_6 , następującymi sposobami:

- a) w reakcji między $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ a Ti_2SO_4 w kwasie siarkowym;
- b) przez działanie stałego Ti_2CO_3 na roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ w kwasie siarkowym lub nadchlorowym;
- c) przez ucieranie TeBr_4 z TiBr lub $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ z Ti_2SO_4 . Przeprowadzono podstawowe badania fizyczne i chemiczne tej soli. W toku są badania rentgenograficzne.

NFCh-24

Zastosowanie mikrokalorymetrii do badań w dziedzinie chemiluminescencji

Application of Microcalorimetry for Investigations in the Field of Chemiluminescence

A. DORABIALSKA, K. KOŁODZIEJCZAK
Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Poza najprostszą fosforescencją mechanizm żadnej reakcji, której towarzyszy chemiluminescencja, nie jest dotąd poznany. Mikrokalorymetria pozwala badać kinetykę i energetykę procesu. Wykonano 3 serie pomiarów mikrokalorymetrycznych ciepła reakcji etylolucygeniny z H_2O_2 w środowisku alkalicznym, zmieniając stężenia etylolucygeniny od $4 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-3}$ mola/l, stężenie H_2O_2 od 0,049 do 0,245 mola/l i pH roztworu od 12,20 do 10,80. Czas trwania reakcji wynosił około 7 godz. Pomiarów prowadzono porównawczo względem reakcji rozkładu H_2O_2 bez luminoforu w tych samych warunkach. Oznaczono sumaryczny efekt cieplny reakcji jako równy $437 \pm 1,75\%$ kcal/mol etylolucygeniny. Badania kinetyczne wykazały, że reakcja etylolucygeniny z H_2O_2 jest pierwszego rzędu z wartością $k = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ w temp. 21° . Charakter krzywej kinetycznej jest taki, jak krzywej zaniku chemiluminescencji.

NFCh-25

Mikrokalorymetryczne badania kinetyki rozkładu H_2O_2 w środowisku alkalicznym

Microcalorimetric Investigations on the Kinetics of the H_2O_2 Decomposition in Basic Medium

A. DORABIALSKA, K. KOŁODZIEJCZAK
Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Wykonano 7 serii pomiarów mikrokalorymetrycznych ciepła rozkładu H_2O_2 w środowisku alkalicznym, zmieniając stężenie H_2O_2 od 0,049 do 0,245 moli/litr i pH roztworu od 12,20 do 10,80. Czas trwania pomiarów do całkowitego zakończe-

nia reakcji wynosił w poszczególnych seriach od 5,9 do 310 godz. Sumaryczne ciepło reakcji liczone na mol H_2O_2 jest wielkością stałą i wynosi $21,64 \pm 1,06\%$ kcal/m. Stałość tego efektu cieplnego nawet wówczas, gdy H_2O_2 jest w dużym nadmiarze, dowodzi, że reakcja przebiega pomiędzy H_2O_2 i OOH^- .

Stwierdzono, że kinetyka rozkładu H_2O_2 jest dwojaka. 1. Gdy stężenie H_2O_2 jest mniejsze od stężenia jonów OOH^- , reakcja jest drugiego rzędu. W temp. 21° $k = 0,180 \pm 0,6\%$. 2. Gdy stężenie H_2O_2 jest większe od stężenia jonów OOH^- reakcja jest autokatalizowana przez powstające jony OH^- . Czynnikiem decydującym o szybkości reakcji jest w tych warunkach proces wydzielania się tlenu gazowego, bowiem stosunek czasu połówkowego reakcji do stężenia H_2O_2 jest wielkością stałą.

NFCh-26

Zastosowanie ^{14}C do badania desorpcji CO_2 z węgla aktywnego

Application of ^{14}C for Investigation of the Desorption of CO_2 from the Activated Carbon

A. DORABIALSKA, W. REIMSCHÜSSEL
Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Wykonano serię badań, adsorbując na węglu aktywnym gazowy CO_2 znaczony izotopem ^{14}C . Brano różne rodzaje węgla handlowego oraz węgla z cukru trzcinowego. Za pomocą elektrometru kwadrantowego w komorze jonizacyjnej służącej do pomiaru miękkich promieni β obserwowano zmianę natężenia jonizacji w czasie od 20 do ponad 350 godz., zależnym od rodzaju węgla. Otrzymane krzywe kinetyczne wskazują na szybką początkową desorpcję CO_2 z kanalików adsorbenta. Następnie krzywa przechodzi w prostą, której nachylenie zależy od natury adsorbenta oraz stopnia zapełnienia kanalików. Do ustalenia sposobu pomiaru powierzchni właściwej zastosowano metodę adsorpcji CO_2 na węglu w warunkach kolejno malejącego ciśnienia powietrza przed adsorpcją.

NFCh-27

Niektóre równowagi fazowe w układzie $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

Some Phase Equilibria in the Ternary System $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{TiO}_2$

M. DRYŚ
Katedra Chemii Nieorganicznej I Politechniki, Wrocław

Kontynuując badania nad wysokotemperaturowymi równowagami fazowymi układu potrójnego $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{TiO}_2$, opracowano równowagi w obszarze $\text{SrTiO}_3 - \text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$, stosując metody analizy termicznej, mikroskopowej i rentgenograficznej.

Przekrój $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{Ba}_2\text{TiO}_4$ charakteryzuje się dużym obszarem roztworu stałego Ba_2TiO_4 w $\beta\text{-Sr}_2\text{TiO}_4$, sięgającym do 98% wag. Ba_2TiO_4 . Nie stwier-

dzono rozpuszczalności Ba_2TiO_4 w $\alpha\text{-Sr}_2\text{TiO}_4$. W przekrojach $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 - \text{BaTiO}_3$ i $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{BaTiO}_3$ stwierdzono duże obszary roztworów stałych wymienionych tytanianów strontu w BaTiO_3 , sięgające do około 50% wag. Zbadano zmiany temperatury przemiany α/β Sr_2TiO_4 i tetr./heksag. BaTiO_3 a także zmianę temp. rozpadu $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ w rozpatrywanych przekrojach. W podanym obszarze nie pojawiają się związki potrójne.

NFCh-28

Dyfuzja powierzchniowa gazów w katalizie heterogenicznej

Surface Diffusion of Gases in Heterogeneous Catalysis

J. DUBIK

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Omówiono dyfuzję powierzchniową, jej zależność od ciśnienia i temperatury oraz mechanizm.

Badania w dziedzinie dyfuzji powierzchniowej N_2 i CO_2 na katalizatorach do syntezy Fischera-Tropscha wykazały: a) zwiększony udział dyfuzji powierzchniowej przy dużych ciśnieniach (40 atm); b) zmniejszenie dyfuzji powierzchniowej po wzroście temperatury od 20 do 60°C.

W wyniku badań eksperymentalnych i studiów teoretycznych zmieniono założenia do obliczania własności makrokinetycznych katalizatora. Zaproponowano następujący wzór definicyjny do obliczania porowatości efektywnej:

$$\delta_{\text{ef}} = \frac{\left[\frac{d D_{\text{ef}}}{d^{1/P}} \right] \frac{D_n}{D_{\text{ef}}} \text{max.}}{(D \cdot P)_{1 \text{ atm}}}$$

gdzie: δ_{ef} — porowatość efektywna, D_{ef} , współczynnik dyfuzji efektywnej w $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, P — ciśnienie w atm, D_n , współczynnik dyfuzji Ficka w $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ oraz D — współczynnik dyfuzji w fazie gazowej w $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

Równanie to uwzględnia najnowsze badania z dziedziny dyfuzji i pozwala w przeciwieństwie do metody dotychczas stosowanej uniknąć nieprawidłowej ekstrapolacji funkcji $D_{\text{ef}} = f(1/P)$ do nieskończonego dużych ciśnień.

Badania autorów pozwoliły na pełne scharakteryzowanie makrokinetycznych własności katalizatorów żelaznych do syntezy Fischera i Tropscha.

NFCh-29

O możliwości występowania liczby koordynacji siedem

On the Possibility of the Occurrence of the Coordination Number Seven

K. DYREK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
Kierownik: prof. dr W. Jakób

Liczby koordynacji 7 nie stwierdzono dotychczas w sposób pewny w wolnych jonach lub kompleksach monomolekularnych. Na możliwość jej występowania wskazuje skład soli $\text{K}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]\text{J}^\circ$ odkryty przypadkowo przez Pfeiffera. Powstaje

ona działaniem jodu na roztwór tzw. soli Reinecke: $K[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, jako trudno rozpuszczalny, krystaliczny osad ciemnobrunatny. Jod zawarty w związku znajduje się na zerowym stopniu utlenienia. Metodą pomiaru prężności par roztworów acetonowych stwierdzono, że związek z jodem jest izoosmotyczny z solą Reinecke. Stąd wniosek, że kompleks jest jednordzeniowy, a koordynowany jako siódmy podstawnik jod jest jodem jednoatomowym. Ostateczne rozstrzygnięcie zagadnienia powinno dać pomiary magnetyczne, będące w tej chwili w przygotowaniu. Dalsze badania zmierzają do poznania warunków umożliwiających tak niezwykłą koordynację.

NFCh-30

Potencjometryczne badanie tlenku cynkowego jako kontaktu rozkładu metanolu

Potentiometric Study of Zinc Oxide Catalyst for Methanol Decomposition

A. FRĄCKIEWICZ

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Warszawa

Badano katalityczny rozkład metanolu na preparacie ZnO otrzymanym przez termiczny rozkład zasadowego węglanu cynkowego. Mierzono stopień przemiany tej reakcji w zależności od temperatury po zachowaniu stałości innych parametrów. Porównano potencjał elektrody proszkowej utworzonej z ZnO używanego w reakcji z potencjałem elektrody zawierającej tlenek nieużywany. Stwierdzono rozmaity przebieg linii w układzie potencjał elektrody proszkowej — czas w obu wymienionych przypadkach. Zastosowano elektrodę proszkową o odmiennej, niż klasyczna, konstrukcji. Pomiary wykonano z platynową i rtęciową elektrodą wyprowadzającą uzyskując w tym ostatnim przypadku lepszą odtwarzalność wyników. Metodą Tiemkina i Schwarzmana wyznaczono zależność entalpii, entropii, potencjału termodynamicznego i porównano otrzymane wyniki z wartościami otrzymanymi eksperymentalnie.

NFCh-31

O octanotoranach i octanocytrkonianach

Thorium and Zirconium Acetate Complexes

B. FRANK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Octany toru i cyrkonu rozpuszczają się w octanie amonowym tworząc nie znane w literaturze połączenia kompleksowe. Na drodze dializy stosując membrany celofanowe z użyciem octanów alkalicznych jako obcych elektrolitów przeprowadzono pomiary wielkości ciężaru jonowego uzyskanych związków kompleksowych. Wysoki ciężar jonowy wskazuje, że mamy tu do czynienia z kompleksami wielordzeniowymi o liczbie koordynacji wyższej niż 6.

NFCh-22

- Elektrogravitacyjny rozdział dwuskładnikowych roztworów elektrolitów przy dużych odległościach między elektrodami
- Electrogravitational Separation of Binary Electrolytic Solutions for a Long Distance between Electrodes

A. FULIŃSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Elektrogravitacyjna metoda wzbogacania i rozdzielu wodnych roztworów elektrolitów polega na wyzyskaniu powstających przy elektrodach w czasie elektrolizy zmian stężenia oraz wywołanych nimi (w polu grawitacyjnym) prądów konwekcyjnych. Uprzednio podano teorię termodynamiczną i fenomenologiczną efektu elementarnego oraz przebadano teoretycznie i doświadczalnie przypadek rozdzielu elektrogravitacyjnego przy małych odległościach między elektrodami.

Dla znalezienia wyrażeń na zmiany stężenia w zbiornikach zapasowych przy dużych odległościach między elektrodami skorzystano ze znanych już równań opisujących szybkość konwekcji i przebieg stężenia w przyelektrodowej warstwie dyfuzyjnej.

Przeprowadzono szereg rozdziałów elektrogravitacyjnych w wodnych roztworach CuSO_4 i CdSO_4 . Uzyskane wyniki dobrze zgadzają się z wynikami obliczonymi z otrzymanych wzorów.

NFCh-33

Termodynamiczna teoria korozji elektrochemicznej

Thermodynamic Theory of Electrochemical Corrosion

A. FULIŃSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Za pomocą termodynamiki procesów nieodwracalnych wyprowadzono wzory pozwalające na określenie prądów korozyjnych i ochronnych dla wieloskładnikowego stopu znajdującego się w wieloskładnikowym roztworze powodującym korozję. Jeżeli na powierzchni stopu zachodzi N jednoczesnych półreakcji elektrochemicznych, z których M jest anodowych ($a = 1, 2, \dots, M$), zaś $N-M$ katodowych ($c = M+1, M+2, \dots, N$), to całkowity prąd korozyjny wieloskładnikowego stopu jest dany wyrażeniem:

$$I_{\Sigma a}^{(1 \dots N)} = \frac{\sum_{a=1}^M \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ak} L_{ij} (E_j - E_k)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ij}} = \frac{\sum_{c=M+1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ck} L_{ij} (E_k - E_j)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ij}}$$

zaś prądy ochronne, katodowy i anodowy, są równe:

$$I_{p\Sigma a}^{(1 \dots N)} = \frac{\sum_{a=1}^M \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ak} L_{ij} (E_a + E_k - 2E_j)}{2 \sum_{a=1}^M \sum_{k=1}^N L_{ak}}$$

$$I_{q\Sigma c}^{(1 \dots N)} = \frac{\sum_{c=M+1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ck} L_{ij} (E_c + E_k - 2E_j)}{2 \sum_{c=M+1}^N \sum_{k=1}^N L_{ck}}$$

L_{ik} — współczynniki fenomenologiczne, E_i — potencjały odwracalne.

NFCh-34

Struktura krystaliczna związku kompleksowego siarczanu cynku z mocznikiem. I. Komórka charakterystyczna i grupa przestrzenna

The Crystal Structure of the Zinc Sulphate — Urea Complex Compound.
I. Unit Cell and Space Group

Z. GAŁDECKI, B. GOLINSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki. Łódź

Związek kompleksowy siarczanu cynku z mocznikiem o składzie $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ krystalizuje w postaci prostokątnych płytek ze stopu stechiometrycznych ilości $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i mocznika. Kompleks ten stosuje się w postaci kondensatu z formaliną do impregnacji nie mnącej tkanin celulozowych.

Pojedyncze kryształy tego związku poddano badaniom rentgenograficznym. Na podstawie zdjęć Lauego stwierdzono, że krystalizuje on w układzie rombowym. Metodami obracanego i kołysanego kryształu stosując promieniowanie $\text{Cu}_{K\alpha}$ i kamerę o średnicy 76,4 mm wyznaczono stałe sieciowe. Wynoszą one:

$$a = 7,30 \text{ \AA}, \quad b = 15,26 \text{ \AA}, \quad c = 20,23 \text{ \AA}.$$

Stwierdzono, że w komórce elementarnej zawarte są 4 cząsteczki związku. Na podstawie statystyki wygaszeń wyznaczono grupę dyfrakcyjną $mmmP-c-$.

NFCh-35

Analiza strukturalna podfosforanu srebra ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$)

Ray Investigation of Silver Hypophosphate ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$) Structure

W. GLAZER

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Warszawa

Badano podfosforan srebra metodą rentgenogramów proszkowych. Zależności geometryczne obliczono z interpretacji diagramu. Pomiary wykonano metodą Bra-

dleya i Jaya, uzupełnioną przez Cohena i autora. Do obliczeń zastosowano rachunek wyrównawczy metodą najmniejszych kwadratów.

Podano sposób wyodrębnienia analizowanego związku, dokładny opis metod otrzymania i analizy metodami chemicznymi.

Oznaczono stałe sieciowe tego związku: $a_0 = 6,858 \text{ \AA}$, $c_0 = 1,293 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 0,274$.

NFCh-36

Szereg adsorpcyjny kationów na kolumnach siarczkowych

Adsorption Series of Cations in Chromatographic Sulphide Columns

Z. GOERLICH

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zestawienie rozpuszczalności różnych siarczków metali ciężkich sugerowało pewną kolejność adsorpcji kationów nieorganicznych na kolumnach siarczkowych. Zagadnienie to jest interesujące z punktu widzenia geochemii. Tworzenie się stref minerałów siarczkowych niewątpliwie wiąże się ze zjawiskami selektywnej adsorpcji.

Badanie zachowania się roztworów jonów: Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Tl; Fe; Mn na kolumnach siarczku cynku, siarczku kadmu i siarczku ołowiu nie potwierdziło prostej zależności adsorpcji od rozpuszczalności. Doświadczenia prowadzono metodą chromatografii elucyjnej stosując wodę jako rozpuszczalnik i badając polarograficznie wyciek z kolumny. Ze względu na wpływ pH na rozpuszczalność siarczków kontrolowano również kwasowość roztworów.

NFCh-37

Badanie dyspergowania w polu ultradźwiękowym w zależności od częstotliwości i natężenia fali

Investigation of Dispersing in Ultrasonic Field in Dependence upon Wave Frequency and Intensity

M. GÓRSKA, J. ZIENIUK

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano i zbudowano układ do pomiaru natężenia fali ultradźwiękowej przy różnych częstotliwościach metodą kalorymetryczną. W oparciu o przeprowadzone pomiary wycechowano kwarcowe generatory ultradźwiękowe, a następnie dyspergowano wybrane układy przy różnych natężeniach i częstotliwościach oraz czasach dźwiękowania.

NFCh-38

Charakterystyka termodynamiczna ciekłych roztworów Ag-Bi

Thermodynamic Characteristic of the Liquid Solutions Ag-Bi

Z. GREGORCZYK

Katedra Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej, Wrocław

Wyznaczono podstawowe funkcje termodynamiczne ciekłych roztworów Ag-Bi metodą pomiaru sił elektromagnetycznych oraz z wykresu fazowego. Zbadano 8 ciekłych stopów Ag-Bi o zawartości 5—70% atomowych Ag w 770—970°K.

Z przebiegu krzywych entalpii oraz aktywności srebra wywnioskowano możliwość występowania uporządkowanej struktury w bliskim zasięgu w stopach bogatych w srebro oraz stopach bogatych w bizmut.

NFCh-39

Badania nad elektronowym mechanizmem dehydrogenizacji alkoholi alifatycznych na katalizatorze NiO

Studies on the Electronic Mechanism of Dehydrogenation of Aliphatic Alcohols on NiO Catalyst

J. HABER, T. WILKOWA

Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Podano wyniki badań nad przewodnictwem elektrycznym katalizatora NiO w czasie, gdy na jego powierzchni zachodziła reakcja dehydrogenizacji różnych alkoholi szeregu alifatycznego. Badano przewodnictwo elektryczne NiO w czasie chemisorpcji poszczególnych substratów i produktów reakcji dehydrogenizacji. Wyniki prowadzą do wniosku, że zmiany przewodnictwa elektrycznego obserwowane w czasie reakcji nie są wywołane przez zmianę zdefektowania sieci tlenku, lecz przez chemisorpcję reagujących cząsteczek.

Mechanizm dehydrogenizacji wszystkich alkoholi I- i II- rzędowych jest analogiczny, a zarówno zmiany przewodnictwa jak i szybkość reakcji chemicznej uwarunkowane są chemisorpcją aldehydu lub ketonu, które na powierzchni katalizatora zachowują się jak donory. Przeprowadzono dyskusję otrzymanych wyników oraz zaproponowano elektronowy schemat przebiegu dehydrogenizacji.

NFCh-40

Chemia gorących atomów zaaktywowanych w procesie rozpadu

The Chemistry of Hot Atoms Activated in β -Decay Process

A. HALPERN

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Rozpad β atomu promieniotwórczego powoduje jego wzbudzenie lub (i) jonizację. Obecność takiego atomu w cząsteczce chemicznej jest przyczyną dysocjacji tej cząsteczki i uwolnienia się atomu-produktu. W pracy badano efekty chemiczne

tego typu, towarzyszące przemianie $^{131}\text{Te} \rightarrow ^{131}\text{J}$ w układach nieorganicznym i organicznym. W pierwszym przypadku, stosując metodę chromatografii bibułowej z następnym radiometrycznym wywołaniem chromatogramu, określono stosunek ilościowy jonów J^- , JO_3^- i JO_4^- , powstałych z rozpadu promieniotwórczych jonów tellurynowego i tellurynowego. W drugim przypadku badano prawdopodobieństwo uwolnienia ^{131}J z promieniotwórczego tellurku dwubenzylu oraz zdolność wchodzenia tych atomów w reakcje z cząsteczkami różnych rozpuszczalników.

NFCh-41

Nieorganiczne oksymy

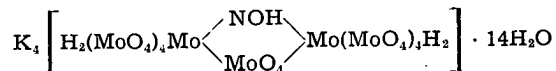
Inorganic Oximes

E. HEJMO, A. KANAS

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

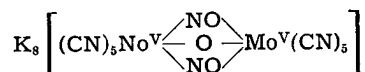
Kierownik Katedry: prof. dr W. Jakób

Dotychczas występowanie nieorganicznych oksymów stwierdzono jedynie u Mo(VI) i Mo(V). M. in. Jakób i Jeżowska (Trzebiatowska) zauważyli występowanie dwuujemnej grupy NOH w składzie polianionów kwasu molibdenowego jako grupy mostkowej, np. w czerwono-brunatnej soli:



Jest to jedyny polianion kwasu molibdenowego o dobrze ustalonym składzie i choć częściowo trafnie przyjętej strukturze.

Ostatnio donieśliśmy o innym oksymie zawierającym ośmiokoordynujący Mo(V) [Jakób W., Hejmo E., Kanas A., *Roczniki Chem.*, 33 (1959)]. Oksym ten jest solą (fioletowe kryształy), której nadajemy wzór:



Mostkowe grupy NO są to w tym przypadku zdeprotonowane trójujemne 14-elektronowe grupy oksymowe. Osobliwością jest tu dwurdzeniowość przy liczbie koordynacji 8 rdzeni molibdenowych. Występowanie 3 mostków zmusza do przyjęcia podwójnego trygonalnego dwunastościanu jako modelu kompleksu.

Prawdopodobnie istnieje też oksym o izomerycznym ze względu na skład atomowy anionie, zawierającym jednak Mo(VI).

Przypuszczamy, że grupa nieorganicznych oksymów może okazać się interesująca dla ogólnej teorii wiązań.

NFCh-42

Adsorbpcja anionów i kationów na metalach szlachetnych

Adsorption of Anions and Cations on Noble Metals

E. HERCZYŃSKA i I. CAMPBELL

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Wykonano szereg doświadczeń dotyczących adsorpcji anionów (^{35}S , ^{131}J) oraz kationów (^{60}Co) na metalach szlachetnych (Au, Pt). Zastosowano metodę kroplową

polegającą na umieszczaniu na powierzchni kropli (0,2 ml) beżnośnikowego roztworu odpowiednich jonów, przy czym stosowano roztwory o bardzo małych stężeniach (10^{-9} — 10^{-10} mola/l). Użyty wariant metody kroplowej polega na kumulowaniu zjawiska adsorpcji na powierzchni metalowej przez kolejne umieszczanie kropli i zmywanie jej po określonych okresach czasu.

Stwierdzono, że adsorpcja anionów w zależności od pH ma dwa punkty maksimum: jeden w zakresie niskich, drugi zaś w zakresie wysokich pH. Adsorpcja kationów w zależności od pH ma przebieg odwrotny.

Podano próbę teoretycznego wyjaśnienia obserwowanych faktów.

NFCh-43

Nowa metoda wydzielania lantanu z mieszaniny pierwiastków ziem rzadkich

A New Method for Lanthanum Separation from the Mixture of Rare Earths Elements

W. HUBICKI, K. WIĄCEK, J. WYSOCKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Gurie-Skłodowskiej, Lublin

Wyzyskując różnicę zasadowości tlenków pierwiastków ziem rzadkich opracowano metodę wydzielania lantanu przez ekstrakcję roztworami NH_4NO_3 . W odróżnieniu od dotychczas stosowanych metod wydzielania lantanu na drodze ekstrakcji lub frakcjonowanej krystalizacji, naszą metodą można uzyskać bardzo szybkie wzbogacenie frakcji lantanowej, bowiem z mieszaniny wyjściowej składającej się z tlenków ziem rzadkich o zawartości 50% lantanu uzyskuje się po drugiej ekstrakcji preparat o zawartości do 95% La, resztę stanowią głównie tlenki Pr i Nd. Powtórzenie ekstrakcji po raz trzeci daje produkt o zawartości 99% La_2O_3 nie zawierający lantanowców ciężkich ani itru. Czystość preparatów sprawdzano spektralnie i spektrofotometrycznie. Metoda jest bardzo szybka, prosta i tania.

NFCh-44

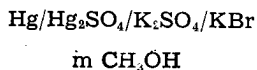
Energie solwatacji i entropie jednowartościowych jonów w metanolu

Energies of Solvation and Entropies of Monovalent Ions in Methanol

B. JAKUSZEWSKI, S. TANIEWSKA-OSIŃSKA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Łódź

Zmierzono potencjał normalny potasu w metanolu z pomiarów SEM ogniwa zawierającego elektrodę trzeciego rodzaju:



Obliczono sumy swobodnych energii solwatacji w roztworze metanolowym dla soli złożonych z jonów: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , J^- i porównano je z odpowiednimi energiami hydratacji. Otrzymano zależność prostoliniową. Na podstawie uzyskanych równań oceniono w przybliżeniu swobodne energie solwatacji i potencjały normalne rubidu i cezu w metanolu.

Obliczono normalne molowe entropie rozpatrywanych soli w metanolu i stwierdzono ich prostoliniową zależność od entropii w wodzie. Obliczono przybliżone wartości bezwzględnych entropii jonów w metanolu.

NFCh-45

Badanie warstwy adsorpcyjnej chloru na węglu metodą elektrod proszkowych

Investigation of Chlorine Adsorption Layer on Coal by Powder Electrode Methode

H. JANKOWSKA, W. TOMASSI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Warszawa

Wyznaczono potencjometryczną izotermę adsorpcji chloru na węglu CH o dwóch różnych średnicach ziaren: $\varnothing < 0,06$ oraz $0,06 < \varnothing < 0,25$. Izotermy adsorpcji dla tych dwóch węgli pokryły się. Stwierdzono dla obu przypadków słuszność przybliżonego wzoru $\pi = a \cdot \Gamma^b$, gdzie π jest mierzonym potencjałem półogniwa proszkowego, Γ — stężeniem powierzchniowym chloru, a i b stałymi.

Zbadano mechanizm ustalania się potencjału w węglowej elektrodzie proszkowej z warstwą adsorpcyjną chloru. Zastosowano do badań węgiel CH oraz węgiel spektroskopowo czysty CS. Zbadano następujące układy: $\text{C}_{(\text{el. lita})} | \text{Cl}_{2(\text{g})} | \text{KCl aq}$ oraz $\text{Pt, C}_{(\text{proszek})} | \text{Cl}_{2\text{aq}}, \text{KCl aq}$.

Dla tych półogniw obliczono ich potencjały normalne. Podano opis mechanizmu procesu elektrodowego zachodzącego na proszkowej elektrodzie węglowej w obecności chloru oraz wyprowadzono uzasadniony teoretycznie wzór na potencjał tej elektrody.

NFCh-46

Wibracyjna struktura widm absorpcyjnych związków uranilowych

The Vibrational Structure of Absorption Spectra of Uranyl Compounds

B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, A. BARTECKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej II Politechniki, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Na podstawie badań własnych i danych literaturowych omówiono strukturę widm absorpcyjnych związków uranilu w roztworach. W celu uzyskania pełniejszego obrazu określono wskaźniki ilościowe charakteryzujące w pewnym przybliżeniu wibracyjną strukturę omawianych widm. Wyznaczono, oprócz wielkości i położenia

maksimów absorpcyjnych, wartości pólszerokości i siły oscylatorowe poszczególnych pasm oraz na drodze graficznej wartości integralnej intensywności.

Uzyskano widma absorpcyjne bezwodnego uranylu w niektórych rozpuszczalnikach organicznych. Zbadano wpływ uwodnienia solwenta na zjawisko akwacji bezwodnego azotanu uranylu.

Na podstawie tych danych podano ogólną charakterystykę widm absorpcyjnych związków uranylu i wykazano związek między charakterem widma a działającym wiązaniem.

NFCh-47

Stan jonowy i cząsteczkowy azotanu uranylu w rozpuszczalnikach organicznych

The Ionic Species in Uranyl Nitrate Solutions in Organic Solvents

B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, M. CHMIELOWSKA

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Zmierzono przewodnictwa elektryczne roztworów azotanu uranylu w rozpuszczalnikach organicznych o zakresie stałych dielektrycznych od 7 do 110 (TBP, metyloizobutyloketon, metyloetyloketon, aceton, acetyloaceton, alkohol etylowy, alkohol metylowy, acetonitryl, formamid i dla porównania — woda).

Obliczono stałą asocjacji jonów w zakresie niskich stężeń metodą Fuossa, w zakresie zaś wyższych stężeń obliczono stałe tworzenia par jonowych, tripletów i ewentualnie kwadrupletów metodami Woostera i Fuossa.

Z otrzymanych wyników wyciągnięto wnioski na temat solwatacji azotanu uranylu w powyższych rozpuszczalnikach.

NFCh-48

Niższe stopnie utlenienia renu

Lower Oxidation States of Rhenium

B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. DANOWSKA

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Poprzednie nasze badania polarograficzne wykazały powstawanie kompleksowego cyjanku Re(I) podczas redukcji oksycyjanorenianu $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ w roztworze KCN. Redukując oksycyjanorenian (V) stałym amalgamatem sodowym otrzymano fioletowe roztwory zawierające kompleks renu (I). Z roztworów takich wydzielono krystaliczną sól potasową kompleksu dipirydylowego Re^{1+} . Kompleks ten jest diamagnetyczny, co wynika z pełnej obsady elektrónowej orbital 5d. Charakterystyczna jest związana z tym wielka trwałość kompleksu.

NFCh-49

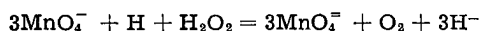
Wpływ promieni X na układ $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ w roztworze alkalicznym

The Influence of X-Irradiation on $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ System in Alkaline Solution

B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. KALECIŃSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Podczas naświetlania roztworu wodnego KMnO_4 promieniami X (lampa wolframowa, 40 kV, 10 mA) powstaje koloidalny roztwór MnO_2 . Potwierdzono to przez badanie widma absorpcyjnego: charakterystyczne maksimum pojawia się przy 350 mμ. Wydajność radiacyjna G (liczba cząsteczek KMnO_4 zredukowanego po zaabsorbowaniu 100 eV) wynosi 6,5. Wskazuje to na udział w redukcji rodników H i OH pochodzących z radiolizy wody:



Kolejno MnO_4^- dysproporcjonuje:



w wyniku czego pH roztworu naświetlanego nieznacznie rośnie (około 0,5 pH). W roztworze słabo alkalicznym (0,1 m OH^-) powstający manganian nie ulega dysproporcjonowaniu. Wydajność radiacyjna G (po wyeliminowaniu redukcji własnej jonami OH^-) wynosi 5,5. Zmniejszenie G jest spowodowane obniżeniem wydajności produktów radiolizy wody.

NFCh-50

Kompleksy uranylu z acetyloacetone i jego pochodnymi

Uranyl Complexes with Acetylacetone and Derivates

B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, WŁ. KAKOŁOWICZ

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Zbadano kompleksotwórczość azotanu uranylu w roztworze alkoholu metylowego w stosunku do acetyloacetone i estru acetylooctowego.

Widmo absorpcyjne kompleksu z acetyloacetone wykazuje zanik struktury wibracyjnej azotanu uranylu (grupa pasm wibracyjnych 20000—28000 K), podczas gdy w kompleksie z estrem acetylooctowym struktura jest jeszcze częściowo zachowana i występuje bathochromowe przesunięcie charakterystycznych maksimów.

Acetylacetone tworzy z kationem uranilowym dwa kompleksy $\text{UO}_2(\text{Acac})$, $\text{UO}_2(\text{Acac})_2 \cdot \lg K_1 = 2,43$. W przypadku estru acetylooctowego (E) stwierdzono, że w roztworze tworzą się trzy kompleksy UO_2E , UO_2E_2 , $(\text{UO}_2)_2\text{E}_3 \cdot \lg K_1 = 0,56$.

NFCh-51

Struktura elektronowa kompleksów uranu (IV)

The Electronic Structure of Uranium (IV) Complexes

B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, K. V. NAIR, K. BUKIETYŃSKA

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Zbadano widma absorpcyjne (w zakresie od 200—800 m μ) i momenty magnetyczne kompleksów uranu (IV) w roztworach alkoholu metylowego i tetrahydrofuranu z następującymi ligandami: acetyloaceton, tenoilotrójfluoroaceton i fosforan trójbutylowy. Analogicznie zbadano kompleksy izoelektronowe prazeodymu (II) i neodymu (III). Pozwoliło to na wyjaśnienie struktury elektronowej i przejść elektronowych w związkach kompleksowych uranu (IV) i na wykazanie podobieństwa do pierwiastków 4f. Większy wpływ ligandów na widma absorpcyjne stwierdzony u uranu (IV) w porównaniu z pierwiastkami ziem rzadkich wskazuje na większe osłanianie orbitali 4f w porównaniu z 5f. W zgodności z tym pozostaje większa trwałość kompleksów uranu.

NFCh-52

Dysproporcjonowanie oksyanionów manganu

The Disproportionation of Manganese Oxyanions

B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. NAWOJSKA, J. KALECIŃSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

W roztworze słabo alkalicznym (pH < 14) manganian ulega dysproporcjonowaniu wg reakcji:



której szybkość maleje z kwadratem stężenia jonów OH $^-$. Drugi rząd w manganianie sugeruje zderzenie dwu cząsteczek MnO $_4^-$. W mechanizmie dysproporcji przyjęto przejściowe tworzenie Mn $_2\text{O}_4^-$ oraz Mn (V), który jest w tych warunkach natychmiast utleniany przez MnO $_4^-$ do MnO $_4^-$.

W stężonych wodorotlenkach (7 do 10 m) podmanganian rozpada się wg reakcji:



Szybkość dysproporcjonowania rośnie ze spadkiem stężenia jonów OH $^-$. Drugi rząd reakcji w stosunku do podmanganianu wyjaśnia tworzenie z dwu cząsteczek MnO $_4^{3-}$ jonu Mn $_2\text{O}_4^{3-}$, który następnie rozpada się dając ostateczne produkty dysproporcji. Zastosowanie teorii stanów stacjonarnych do przyjętych mechanizmów daje wyniki całkowicie zgodne z doświadczeniem.

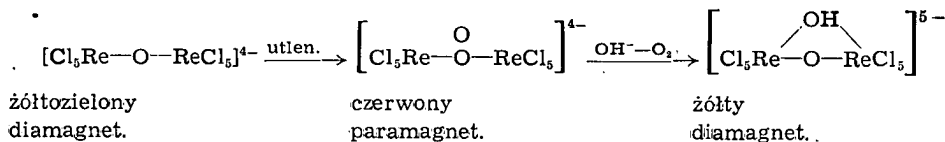
NFCh-53

Wpływ środowiska na konfigurację kompleksu nadrtlenowego renu (IV)

Influence of Medium on the Configuration of Peroxycomplex of Rhenium (IV)

B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, H. PRZYWARSKA
 Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
 Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Nadtlenowy kompleks renu (IV) *u*-oksychlororenian powstający pod działaniem utleniaczy na oksychlororenian ulega charakterystycznej przemianie pod wpływem jonów OH⁻. Uwidacznia się to w następujących zmianach barwy:



Paramagnetyzm kompleksu czerwonego wywołany jest dwoma samotnymi elektronami przy mostku tlenowym.

W widmie absorpcyjnym peroksychlororenian w porównaniu z widmem oksychlororenianu pojawia się nowe maksimum dla $\lambda = 490 \text{ m}\mu$. Widmo absorpcyjne hydroksychlororenianu wykazuje duże podobieństwo do widma oksychlororenianu.

Hydroksychlororenian w odróżnieniu od oksychlororenianu nie ulega dalszej hydrolizie. Dodatkowy mostek hydroksylowy podwyższa trwałość kompleksu.

NFCh-54

O redukujących właściwościach wodorotlenków alkalicznych

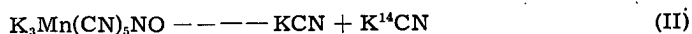
The Reduction Power of the Alkali Metals Hydroxydes

B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, M. WRÓŃSKA
 Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
 Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Redukujące właściwości wodorotlenków alkalicznych są na ogół mało znane. Ujawniają się one tylko wobec silnych utleniaczy, jakimi są oksyaniony pierwiastków przejściowych o wysokim potencjale oksydacyjnym lub tlen molekularny w wysokich temperaturach. Reakcja ma charakter rodnikowy, a zwalniające się w roztworach rodniki OH utleniają się kolejno poprzez rodniki lub jony nadrtlenku wodoru aż do wolnego tlenu. Mechanizm reakcji zależy od stężenia wodorotlenku. Nie wszystkie wodorotlenki alkaliczne są jednakowo silnymi reduktorami. Siła redukująca rośnie w szeregu LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH. Jest to z jednej strony związane z rosnącym w tym samym kierunku udziałem jonów O₂⁻ w procesie utleniania wodorotlenków, z drugiej zaś strony z rolą kationów jako mostków w wymianie elektronów między jonami ujemnymi.

The Investigations of Mn (III) Cyanide Complexes by Means of Radiocyanide Ion Exchange

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

$$\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6 \longrightarrow \text{KCN} + \text{K}^{14}\text{CN} \quad (\text{I})$$


NFCh-56

Experiments with Sulphur Iodide Synthesis

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Łódź

$$2\text{S}_2\text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 \rightarrow 3\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HJ}$$

Próby otrzymania jodku siarki przez stapianie trudnorozpuszczalnych jodków metali ciężkich z siarką w zalutowanych ampulkach szklanych dały wynik negatywny.

NFCh-57

Badania kriometryczne roztworów wodnych trójtlenku arsenu
w obecności chlorków i bromków magnezu, wapnia i baru

Cryometric Measurements with Aqueous Solutions of Arsenious Oxide
Containing Certain Halides of Ila Group Metals

E. JÓZEFOWICZ, J. KRZYWICKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Łódź

Stwierdzono, że obniżenie temp. krzepnięcia roztworów wodnych trójtlenku arsenu, zawierających chlorki i bromki magnezu, wapnia lub baru, może być obliczone addytywnie ze składu roztworu. Jedynie w roztworach BaCl_2 i BaBr_2 o stężeniu molowym co najmniej ok. 0,8 m, zawierających As_2O_3 w ilościach powyżej 0,05 mol/l, ogólne obniżenie temp. krzepnięcia jest mniejsze niż suma obniżeń wywołanych przez każdą substancję rozpuszczoną z osobna. Dowodzi to, że związki, jakie substancje te tworzą ze sobą w stanie krystalicznym, częściowo utrzymują się również i w roztworze.

NFCh-58

Mikroogniwo adsorpcyjne do wykrywania obcych gazów i par
w powietrzu

Adsorption Microelement for the Detection of Foreign Gases and Vapours
in Air

B. KAMIŃSKI

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Kraków

Od czasu pierwszej publikacji o mikroogniwie adsorpcyjnym (1947) udoskonalono je tak, że można stosować to urządzenie do rozmaitych celów praktycznych. Wrażliwość ogniwa na ślady chloru w powietrzu (10^{-6} obj.) pozwala np. kontrolować stopień chlorowania wody wodociągowej. Minimalne zanieczyszczenie powietrza wodorem pozwala wykrywać stopień zatrucia atmosfery gazem świetlnym dyfundującym z nieszczelnych instalacji gazowych, wrażliwość urządzenia na metyloaminę i połączenia siarkowe umożliwia orientację co do stopnia zatrucia atmosfery produktami rozkładu, brak tlenu w powietrzu zmienia również potencjał. Wiele gazów i par adsorbowanych na warstwie żelu krzemowego utrudnia dyfuzję powietrza do powierzchni elektrody i wywołuje odchylenie potencjału urządzenia od normy charakterystycznej dla czystego powietrza.

NFCh-59

Kinetyka reakcji utleniania KJ tlenem na granicy fazy ciekłej i gazowej

Kinetics of the Reaction between KJ and O₂ on the Interface Liquid-Gas

W. KAMIEŃSKI

Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Zbadano kinetykę reakcji: $4KJ + O_2 + HCl \rightarrow 2J_2 + 2H_2O + 4KCl$ na granicy faz gaz—ciecz. Zastosowano stały przepływ powietrza albo tlenu nad określoną powierzchnią wodnego lub alkoholowego, zakwaszonego roztworu KJ. Mierzono w czasie ilość wydzielonego jodu, który częściowo znajdował się w naczyniu reakcyjnym, częściowo parował i był pochłaniany w roztworze tiosiarczynu.

Stwierdzono że reakcja przebiega zgodnie z równaniem:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k}{\sqrt{a}} \sqrt{1-x'}$$

a jej rząd wynosi $+1/2$.

Wyznaczono zależności stałych szybkości od temperatury, stężenia HCl, wielkości powierzchni granicznej, szybkości mieszania fazy ciekłej, ciśnienia cząsteczkowego tlenu w fazie gazowej, stężenia Cu⁺ i Fe²⁺ w roztworze, stężenia alkoholu metylowego i etylowego, mocy jonowej, lepkości oraz napięcia powierzchniowego.

Uzyskane wyniki wskazują na łańcuchowy mechanizm badanej reakcji, katalizowanej przez jony wodorowe oraz jony Cu⁺ i Fe²⁺.

NFCh-60

Badanie układu Zn(Hg)/Zn²⁺ + OH⁻ metodami potencjometryczną oraz polarografii amalgamatowej

Potentiometric and Polarographic Investigation of the System Zn(Hg)/Zn²⁺ + OH⁻

W. KEMULA, B. BEHR, J. DOJLIDO

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Stosując kroplową elektrodę rtęciową lub amalgamatową zmierzono polarograficzne potencjały półfali fal anodowych i katodowych cynku w roztworach 0,2 m KCl, zawierających NaOH w stężeniach od 0 do 1,6 mola/l.

Wykonano pomiary potencjałów równowagi układu: amalgamat cynku — siarczan cynku w 0,2m KCl zawierającym od 0,1 do 1,6m NaOH. Ustalanie się równowagi w roztworze w przypadku świeżo przyrządzonych alkalicznych roztworów soli cynku śledzono pH-metrycznie.

Z wysokości fal katodowych cynku oraz pH szeregu roztworów alkalicznych obliczono iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku cynku. Z danych doświadczalnych wyciągnięto wnioski dotyczące mechanizmu i kinetyki procesu elektrodowego. Obliczono standardowe prądy wymiany dla reakcji elektrodowej cynku w roztworach alkalicznych.

NFCh-61

- Badanie układu $\text{Zn(Hg)/Zn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ metodą potencjometryczną i polarografii amalgamatowej

- Potentiometric and Polarographic Investigation of the System $\text{Zn(Hg)/Zn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

W. KEMULA, B. BEHR, J. MAŁYSZKO

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Wyznaczono potencjały równowagi E_0 oraz potencjały półfali fal anodowych $E_{1/2a}$ i katodowych $E_{1/2k}$ cynku w $4 \cdot 10^{-3}$ do $4 \cdot 10^{-1} \text{ m K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Obliczono, że przy stężeniach $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} < 0,02 \text{ m}$ przeważają w roztworze jony $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, a przy stężeniach $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} > 0,02 \text{ m}$ jony $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$.

Wykazano, że jony $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ nie biorą udziału w elementarnym anodowym procesie przejścia elektronu. Obliczono, że elementarny proces katodowy przebiega z udziałem $\text{Zn}^{2+} \cdot \text{aq}$ dla stężeń $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} < 0,02 \text{ m}$, przy wyższych zaś stężeniach $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ elementarny proces katodowy nie odpowiada procesowi anodowemu i przebiega z udziałem kompleksu $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$.

Obliczono standardowe prądy wymiany. Wyjaśniono przyczynę rozbieżności obliczeń Gerischera [(*Z. physik. Chem.*, 202, 302 (1953))] i Stromberga [*Z. fiz. Chim.*, 31, 1705 (1957)] dotyczących opisywanego układu.

NFCh-62

Zastosowanie wiszącej elektrody rtęciowej do określania składu ilościowego połączeń międzymetalicznych w rtęci

The Application of Hanging Mercury Drop Electrode to the Determination of the Composition of Intermetallic Compounds in Mercury

W. KEMULA, Z. GALUS

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Opracowano metodę wyznaczania składu ilościowego związków międzymetalicznych w rtęci, opartą na zmniejszaniu się anodowego prądu utleniania badanego metalu w przypadku, gdy tworzą się związki międzymetaliczne w podwójnym złożonym amalgamacie. Z szeregu pomiarów prądu anodowego przeprowadzonych dla różnych stosunków stężeń dwu metali w rtęci wykreślono krzywe: wysokość maksimum prądu anodowego — stosunek $\frac{\text{metal 1}}{\text{metal 2}}$ w rtęci i z wykresu odczytywano skład.

Metodę opracowano na przykładzie związków niklu z cyną i cynkiem. Stwierdzono, iż w obu tych związkach na jeden atom niklu przypada jeden atom drugiego metalu.

Tworzenie się powyższych związków zbadano w różnych zakresach stężeń. Zauważono, iż są one dość trwałe i tworzą się jeszcze, gdy otrzymuje się je przez 3-minutową elektrolizę z roztworów soli o stężeniu rzędu 10^{-6} mol/l .

NFCh-63

Potencjometryczne i woltamperometryczne badania związków
międzymetalicznych w rtęci z zastosowaniem wiszącej elektrody
rtęciowej

Potentiometric and Voltametric Investigation of the Intermetallic Compounds
in Mercury with Application of the Hanging Mercury Drop Electrode

W. KEMULA, Z. GALUS

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Stosując wiszącą elektrodę wypełnioną rtęcią i amalgamatem złota o stężeniu od 0,001 — 0,01% wag. zbadano potencjometrycznie układy: złoto — cynk, złoto — kadm, złoto — cyna, oraz nikiel — cynk i nikiel — cyna w rtęci. Układy te wytwarzane przez elektrolityczne osadzanie metali z roztworów.

Stwierdzono, iż we wszystkich tych złożonych amalgamatach, z wyjątkiem amalgamatu kadm — złoto, w badanym przedziale stężeń istnieją dość trwale związki międzymetaliczne.

Rejestrując krzywe woltamperometryczne roztworu soli cynku na 0,1% amalgamacie złota stwierdzono przesunięcie potencjału półfali w stronę potencjałów dodatnich względem krzywej otrzymanej na elektrodzie rtęciowej. Przesunięcie to jest tym większe, im mniejsza jest szybkość przykładanego potencjału. Z przesunięcia potencjału półfali obliczono stałą szybkości reakcji $Au + Zn \rightarrow AuZn$ w rtęci.

Analogiczne badania przeprowadzone metodą chronopotencjometryczną pozwalają stwierdzić również przesunięcie potencjału $E_{\tau/4}$ podczas wydzielania cynku na amalgamacie złota.

NFCh-64

Wpływ obecności złota w wiszącej elektrodzie rtęciowej na niektóre
procesy elektrodowe

The Influence of Gold Present in Hanging Mercury Electrode on Certain
Electrode Processes

W. KEMULA, Z. GALUS, Z. KUBLIK

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Stosując metody woltamperometrii cyklicznej i oscypolarografii zbadano reakcje elektrodowe ołowiu, talu, kadmu i cynku na elektrodach z amalgamatem złota. Stwierdzono, że obecność złota w elektrodzie wpływa na reakcje elektrodowe cynku i kadmu, gdyż metale te tworzą ze złotem związki międzymetaliczne. Obliczono, że stężenie złota na powierzchni elektrod wiszących wykonanych metodą zawieszania kropli rtęci na złotych lub połączonych drucikach może w pewnych warunkach

lach osiągnąć zakres, w którym nastąpi powstanie związków międzymetalicznych i zmiana charakteru procesu elektrodowego z odwracalnego na nieodwracalny i kinetyczny.

NFCh-65

Absorpcyjometryczne badanie tworzenia się kwasów molibdenianokrzemowych

Absorptiometric Studies on the Formation of Molybdosilicic Acids

W. KEMULA, Sz. ROSOŁOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Stwierdzono na podstawie pomiarów absorpcji światła, że w rozcieńczonych roztworach wodnych tworzą się w temp. pokojowej w zależności od pH dwa kwasy molibdenianokrzemowe: α i β . Kwas α tworzy się w zakresie pH od 4,5 do 4,0; kwas β w środowisku kwasu siarkowego w zakresie pH 2,5 — 1,5; w środowisku kwasu azotowego w zakresie pH 2,5 — 1,2. Stosunek ilościowy krzemu do molibdenu w powstałych heteropolikwasach = 1 : 8. Obliczone stałe nietrwałości obydwu związków są jednakowe (w granicach błędów) i wynoszą $K = 1,6 \cdot 10^{-12}$. Różnią się one jedynie wartością adsorpcji.

Ogrzewanie roztworu w temp. 100°C w ciągu 30 min. przeprowadza kwas β w nowy kwas, który nazwaliśmy γ . Stosunek krzemu do molibdenu = 1 : 12. Obliczona stała nietrwałości $K = 2,0 \cdot 10^{-14}$.

Liczba koordynacyjna kwasów α i β wynosi 4. Kwasom molibdenianokrzemowym α i β możemy więc przypisać wzór: $H_4[Si(Mo_2O_7)_4] \cdot n H_2O$, kwasowi zaś γ — $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot n H_2O$.

NFCh-66

Absorpcyjometryczne badania kwasu molibdenianogermanowego

Absorptiometric Studies on the Germanomolybdic Acid

W. KEMULA, Sz. ROSOŁOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Stwierdzono na podstawie pomiarów absorpcji światła, że tworzenie się kwasu molibdenianogermanowego w temp. pokojowej następuje w szerokim zakresie pH, a mianowicie w środowisku kwasu siarkowego od pH 0,8 do pH 3,6; w środowisku kwasu azotowego od pH 1,0 do pH 3,4; w środowisku kwasu nadchlorowego od pH 0,8 do pH 2,8. Obliczony metodą Joba stosunek germanu do molibdenu = 1 : 12. Obliczona stała nietrwałości $K = 1,45 \cdot 10^{-13}$. Liczba koordynacyjna wynosi 4.

Heteropolikwasowi molibdenianogermanowemu możemy więc przypisać wzór: $H_4[Ge(Mo_3O_{10})_4] \cdot n H_2O$.

NFCh-67

Badanie mechanizmu katalitycznego wydzielania wodoru na kroplowej elektrodzie rtęciowej

Investigation of Catalytic Hydrogen Evolution on the Dropping Mercury Electrode

W. KEMULA, Z. STACHURSKI

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Katalityczne wydzielanie wodoru na kroplowej elektrodzie rtęciowej jest związane z adsorpcją katalizatora na powierzchni rtęci. Zbadano adsorpcję katalizatora w zależności od jego stężenia, składu roztworu, czasu, temperatury i potencjału elektrody. Adsorpcję obliczano na podstawie pomiarów całkowitej i różniczkowej pojemności warstwy podwójnej.

Oprócz kroplowej elektrody rtęciowej posługiwano się wiszącą elektrodą rtęciową wirującą. Badania mechanizmu powstawania fal katalitycznych prowadzono głównie w roztworach brucyny.

NFCh-68

Badanie oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach elektrolitów za pomocą widma Ramana

Investigation of the Intermolecular Interactions in the Electrolyte Solution with the Aid of Raman Spectra

Z. KĘCKI, S. OSIECKI, S. KUROWSKI, S. MINC

Zakład Elektrochemii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Po opracowaniu metodyki pomiaru natężeń linii w widmach Ramana przystąpiono do badania zmian widma rozpuszczalnika pod wpływem rozpuszczonego elektrolitu. Zbadano roztwory o stężeniach do 2 m ZnCl_2 , CaCl_2 i NaClO_4 w metanolu. Zmierzono natężenie molowe linii 1033 cm^{-1} walencyjnego drgania C-O metanolu w zależności od stężenia elektrolitu. Stwierdzono, że molowe natężenie tej linii wykazuje maksimum w roztworze ZnCl_2 , minimum w roztworze CaCl_2 , a brak wyraźnych zmian w roztworze NaClO_4 .

Orientacyjne pomiary natężeń pasm widma podczerwieni metanolu w badanych roztworach jakościowo potwierdziły stężeniowe zależności natężenia linii Ramana. Pomiary przewodnictwa i lepkości badanych roztworów pozwoliły na ocenę stopnia jonizowania elektrolitów i wielkości oddziaływań międzycząsteczkowych.

Na podstawie wymienionych pomiarów wyciągnięto wnioski o charakterze oddziaływania rozpuszczonego elektrolitu na cząsteczki metanolu.

NFCh-69

Skorelowane orbitale dla cząsteczki H_2

Correlated Orbitals for Hydrogen Molecule

W. KOŁOS, C. C. J. Roothaan

Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Department of Physics, The University, Chicago

Zakład Elektrochemii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Obliczono energię stanu podstawowego cząsteczki wodoru uwzględniając korelację elektronów przez zastosowanie funkcji falowej w postaci (a) $\psi = \varphi(1)\varphi(2)\chi(r_{12})$; (b) $\psi = [\varphi(1)\psi(2) + \psi(1)\varphi(2)]\chi(r_{12})$. Jako φ oraz ψ użyto 5-członowe rozwinięcia we współrzędnych eliptycznych, a funkcję korelacyjną χ złożono w postaci wielomianu stopnia ≤ 2 . W przypadku (a) gdy χ było wielomianem stopnia zerowego, funkcja ψ była identyczna z zastosowaną przez Coulsona do obliczeń metodą pola samouzgodnionego.

Ostateczne wyniki dla energii wiązania są: (a,0) 3,6345, (b,0) 3,8589, (a,1) 4,6839, (b,1) 4,6986, (a,2) 4,6955, (b,2) 4,7062, gdzie a i b określają postać funkcji falowej, a 0, 1, 2 — stopień wielomianu. Doświadczalna wartość energii wiązania wynosi $4,7468 \pm 0,0007$ eV.

NFCh-70

Dokładne obliczenia dla stanu podstawowego cząsteczki H_2

Accurate Calculations for the Ground State of Hydrogen Molecule

W. KOŁOS, C. C. J. Roothaan

Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Department of Physics, The University, Chicago

Zakład Elektrochemii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

40-członową funkcję falową w postaci zastosowanej po raz pierwszy przez Jamesa i Coolidge'a użyto do obliczenia krzywej energii potencjalnej cząsteczki wodoru. Minimum energii otrzymano dla $R = 1,4010$ jedn. at., a obliczona energia wiązania wynosi 38286 cm^{-1} ($= 4,7466$ eV).

Odpowiednie wartości doświadczalne : $1,4009 \pm 0,0001$ oraz $38288 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Do położenia równowagi zastosowano również 50-członową funkcję falową otrzymując energię wiązania 38287 cm^{-1} . Najlepsza energia osiągnięta za pomocą funkcji nie zawierającej członów zależących od r_{12} wynosi 4,381 eV. Wszystkie obliczenia wykonano w przybliżeniu Borna-Oppenheimera; nie uwzględnione zostały efekty relatywistyczne.

NFCh-71

Zastosowanie symbolicznego rachunku operatorowego do obliczenia funkcji rozkładu miejsc czynnych powierzchni

Application of Symbolic Operational Calculus for Calculating the Function of Distribution of Active Surface Centres

J. KRAMARZ

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Opracowano nową metodę obliczania funkcji rozkładu miejsc czynnych powierzchni względem energii aktywacji z zastosowaniem symbolicznego rachunku operatorowego Milusińskiego. Wyzyskuje się przy tym zależności pomiędzy kinetyczną izotermą adsorpcji $\gamma(t)$, znaną z doświadczenia, a funkcją rozkładu $\sigma(E)$:

$$\gamma(t) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} C^{-k_0 \cdot t} \cdot e^{-E/RT} \sigma(E) dE \quad (1)$$

Zadanie polega na obliczeniu funkcji $\gamma(E)$, gdy znamy funkcję $\gamma(t)$.

Dotychczas stosowane metody (np. Rogińskiego) dawały wynik przybliżony, wymagały użycia liczb zespolonych, pozbawionych w danym przypadku fizycznego znaczenia (przekształcenia całkowite) lub przeprowadzenia bardzo żmudnych obliczeń (rozwiniecie nieznanej funkcji w szereg). Zastosowanie symbolicznego rachunku operatorowego pozwala uniknąć tych trudności. Otrzymuje się wynik dokładny, przy czym unika się stosowania skomplikowanych przekształceń całkowych, zastępując je dużo prostszymi działaniami opartymi na odpowiednich operatorach. Obniża to skalę trudności rachunkowych, ponieważ działania na operatorach przeprowadza się formalnie tak jak na liczbach, stosując odpowiednie reguły algebry.

W zastosowaniu do omawianego problemu zadanie sprowadza się do przekształcenia równ. (1) w równoważne mu równanie:

$$\gamma(t) = \int_0^{k_0} C^{-kt} \sigma'(k) dk \quad (2)$$

Jeżeli znamy równanie kinetycznej izoterm adsorpcji $\gamma(t)$, to łatwo możemy mu nadać postać operatorową, co pozwala na obliczenie funkcji $\sigma(k)$.

Jeżeli np. izotermę adsorpcji można przedstawić równaniem Banghama i Barta:

$$\gamma(t) = 1 - a \cdot t^{1/n}$$

to sprowadzamy ją do operatora $s^{1/n-1}$ (wymaga to różniczkowania obu stron równ. (2) względem t) i drogą nieskomplikowanych przekształceń otrzymujemy:

$$\sigma(k) = \frac{a}{n \cdot k^{1+1/n} \Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad (3)$$

$$\sigma(E) = \frac{a}{nRT k_0^{1/n} \Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \cdot e^{-\frac{E}{nRT}} \quad (4)$$

- Symboliczny rachunek operatorowy Mikusińskiego ma duże formalne podobieństwo z przekształceniem Laplace'a. Mimo tego metody te nie są równoważne. Mikusiński wprowadza operatory algebraicznie jako pewnego rodzaju ułamki, będące uogólnieniem pojęcia zarówno funkcji jak i liczby. Ujęcie takie jest prostsze i ogólniejsze od tradycyjnie stosowanego ujęcia opartego na przekształceniu Laplace'a oraz nie wymaga wprowadzenia liczb zespolonych.

Przytoczony przykład obliczenia funkcji rozkładu świadczy o tym, że rachunek operatorowy może znaleźć zastosowanie w pewnych działach kinetyki chemicznej. Również pewne teoretyczne problemy chromatografii gazowej można łatwo rozwiązać stosując ten rachunek.

NFCh-72

Własności magnetyczne kontaktów palladowych na różnych nośnikach

Magnetic Properties of Palladium Catalysts Supported on Different Carriers

H. KUBICKA

Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

W katalizie niejednorodnej czynnik elektronowy wywiera na aktywność kontaktu istotny wpływ. W przypadku kontaktów metalicznych osadzonych na diamagnetycznych nośnikach pomiary własności magnetycznych umożliwiają wgląd w strukturę elektronową metalu, która może różnić się od struktury metalu litego.

Zbadano temperaturowy przebieg podatności magnetycznej palladu osadzonego w różnych stężeniach na powierzchni takich diamagnetycznych nośników, jak γ — Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , MgO i C akt. Określono również strukturę krystaliczną kontaktów, ich powierzchnię właściwą oraz aktywność katalityczną. Wyniki pomiarów interpretowano stanem dyspersji metalu na nośniku i oddziaływaniem nośnika na jego strukturę.

NFCh-73

Charakterystyka powierzchni nośników na zasadzie adsorpcji barwników i modyfikacji powierzchni azotanem toru

Characteristic of Carrier Surface by Means of Dyes Adsorption and Modification of the Surface with Thorium Nitrate

M. KUCZYŃSKA

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Głównice

- Badano nośniki krzemionkowe polskie z woj. sandomierskiego, okrzemkowe z Kiszty (używane jako nośniki do katalizatorów reakcji Fischera i Tropscha) oraz miedzy innymi kolloidalnie kryształ górski. Pomiary adsorpcji prowadzono na rurkach używanych do chromatografii. Nowością jest wprowadzenie serii barwników o dodatnim

i ujemnym potencjale elektrokinetycznym do fizykochemicznej charakterystyki powierzchni nośników. Charakterystyka ta polega na tym, aby na drodze modyfikacji powierzchni jonami toru doprowadzić do powiększenia sił elektrostatycznych pomiędzy ścianą nośnika a cząstkami barwnika.

Jak wynika z pomiarów, powiększenie sił elektrostatycznych charakteryzuje ilościowo powierzchnię. Dowodem dokładnej charakterystyki jest wystąpienie silnych ekstremów w miejscach ekstremów silnie rozmytych w przypadku, gdy powierzchnia nie była modyfikowana. Na zasadzie pomiarów za pomocą serii barwników zastosowano bilansowanie ekstremum dla nośników prażonych w różnych temperaturach. Maksima i minima tłumaczy się wzrostem oraz następnym zanikaniem jednego rodzaju miejsc aktywnych.

NFCh-74

Kinetyka reakcji $\text{HCOO}^- + \text{J}_2 = 2\text{J}^- + \text{H}^+ + \text{CO}_2$ w układzie
niejednokrotnym: rozpuszczalnik organiczny — woda

The Kinetics of the Reaction $\text{HCOO}^- + \text{J}_2 = 2\text{J}^- + \text{H}^+ + \text{CO}_2$ in the
Heterogeneous System: Organic Solvent — Water

M. KUNASZEWSKA

Zakład Chemii Nieorganicznej Politechniki, Łódź

Zbadano kinetykę reakcji w układzie złożonym z roztworu jodu w rozpuszczalniku organicznym oraz wodnego roztworu mrówczanu sodu. Reakcja przebiega w części fazy wodnej, przylegającej do granicy faz. W warstwie tej ustala się gradient stężenia jodu malejący w głąb fazy wodnej, faza organiczna natomiast pozostaje jednolita. Wysokość warstwy reakcyjnej zależy głównie od temperatury i stężenia mrówczanu. Postęp reakcji śledzono, oznaczając stężenie jodu w warstwie organicznej oraz stężenie jodku w wodzie.

Stwierdzono zgodność wyników pomiarów z wyprowadzonym równaniem teoretycznym, odtwarzającym przebieg reakcji w czasie z uwzględnieniem stałej szybkości reakcji w roztworze wodnym, współczynnika dyfuzji i współczynnika podziału jodu, oraz wysokości warstwy reakcyjnej i warstwy organicznej.

NFCh-75

Powstawanie tetraedrycznych kompleksów kobaltowych w roztworach

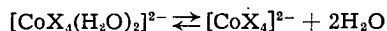
On The Formation of Tetrahedral Cobalt (II) Complexes in Solutions

W. LIBUŚ, S. MINC

Zakład Elektrochemii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

W oparciu o badanie widm absorpcyjnych stwierdzono, że w roztworach wodnych w obecności jonów Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- jon kobaltawy tworzy tetraedryczne kompleksy CoX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , SCN^-). Zależność współczynników ekstynkcji od stężenia w obszarze wysokich stężeń obecnych w roztworach LiCl lub

LiBr pozwoliła na wyznaczenie wartości liczbowych stałych równowag konfiguracyjnych :



(X = Cl⁻, Br⁻).

Stwierdzono, że w roztworach w rozpuszczalniku organicznym aniony Cl⁻, Br⁻ i J⁻ tworzą z Co(II) następujące kompleksy czterokoordynacyjne: [CoX₂Solv₂], [CoX₃Solv]⁻, [CoX₄]²⁻ (solv cząsteczka rozpuszczalnika). Oscylacyjna struktura położonych w obszarze widzialnym pasm absorpcyjnych powyższych kompleksów umożliwia ich identyfikację w roztworach. Wyznaczono diagramy występowania kolejnych tetraedrycznych kompleksów Co(II) z anionem Cl⁻ w alkoholu izopropylowym.

W roztworach alkoholowych stwierdzono również powstawanie tetraedrycznych kompleksów Co[SC(NH₂)₂]₄²⁺ oraz Co(CH₃COO)₄²⁻.

Przedyskutowano warunki sprzyjające powstawaniu tetraedrycznych kompleksów Co(II) w roztworach.

Badanie ekstrakcyjnych właściwości estru trójbutylofosforowego

The Extraction Properties of Tributylphosphate

W. LIBUŚ, S. MINC

Zakład Elektrochemii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Aby stwierdzić, jakie cechy estru trójbutylofosforowego warunkują jego szczególną przydatność do ekstrakcji azotanu uranylu (duże wartości współczynników podziału, wysoka selektywność), wykonano następujące badania: 1) zbadano ekstrakcję azotanu uranylu przez estry trójetylofosforowy, trójheksylofosforowy i trój-(β-chloroetylo) fosforowy; 2) wykonano pomiary widmowe mające na celu wyznaczenie stałej kompleksowania azotanu uranylu z TBP oraz 3) w związku z badaniem przyczyn selektywności zbadano ekstrakcję do TBP Co(NO₃)₂ Ni(NO₃)₂, CoCl₂ i NiCl₂.

Wysunięto hipotezę, że szczególną łatwość i selektywność ekstrakcji azotanu uranylu przez TBP należy przypisać przede wszystkim zdolności koordynowania jonu azotanowego przez uranyl poprzez dwa tleny, co warunkuje dużą stabilność takiego kompleksu. Przytoczono pomiary na potwierdzenie tej hipotezy.

NFCh-77

Rentgenograficzne badania struktury oksycyanorenianu (V) potasu

The Crystal Structure of Potassium Oxycyanorhenate (V)

K. ŁUKASZEWICZ, T. GŁOWIAK

Katedra Chemii Nieorganicznej i Politechniki, Wrocław

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Oksycyanorenian (V) K₃ReO₃(CN)₄, otrzymany przez Danowską, krystalizuje w układzie trójskośnym. Jako podstawę do obliczeń przyjęto zdjęcia obracanego kryształu wokół osi z oraz rozwinięcie na goniometrze Weissenberga warstw

hk0, *hk1* i *hk2* uzyskane za pomocą promieniowania miedziowego. Warstwy niezerowe rozwijano metodą równokątową. Określono wymiary komórki sieciowej i jej zawartość. Podano dalsze wyniki badań nad rozmieszczeniem atomów w komórce.

NFCh-78

Wpływ mocnych elektrolitów na potencjał elektryczny
i napięcie powierzchniowe na powierzchni swobodnej
roztworów substancji zwilżających

The Influence of Strong Electrolytes on Electric Potential and Surface Tension
on the Free Surface of Solutions of Wetting Substances

J. MACHACZKA-JANIKOWA

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Badania nad aerosolami i alkanolami wykazały charakterystyczne zachowanie się tych substancji w roztworach mocnych elektrolitów (HCl i KCl). Wzrost stężenia tych elektrolitów powoduje silne zmniejszenie napięcia powierzchniowego oraz wyraźną zmianę potencjału elektrycznego badanych substancji. Dodatek elektrolitów wywołuje np. aż 40% zmianę własności powierzchniowych w stosunku do wodnego roztworu badanej substancji.

Pomiar napięć powierzchniowych wykonywano stalagmometrycznie: pomiar potencjałów elektrycznych — metodą spływających strumieni w której mierzono za pomocą elektrometru kwadrantowego połączonego z elektrodami kalomelowymi różnicę potencjałów między cieczą standardową (0,1 n KCl) i badaną.

Należy nadmienić, że sam rozpuszczalnik (KCl i HCl) również wykazuje zależność napięcia powierzchniowego i potencjału elektrycznego od stężenia. Konieczne było dlatego uwzględnienie wartości potencjału czystego rozpuszczalnika w pomiarach z roztworami badanych substancji przez ich odjęcie algebraiczne od wartości mierzonych (w przypadku napięcia powierzchniowego wpływ rozpuszczalnika również eliminowano). Aby stwierdzić, czy potencjał roztworu składa się addytywnie z potencjałów rozpuszczalnika i substancji badanej, mierzono potencjał używając jako cieczy standardowej rozpuszczalnika (HCl i KCl) o identycznym składzie jak w roztworze substancji badanej.

NFCh-79

Własności warstw adsorpcyjnych w chromatografii potencjometrycznej

Properties of Adsorption Layers in Potentiometric Chromatography

I. MAZUR

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Przebadano własności adsorpcyjne gelu glinowego, tytanowego, torowego i antymonowego użytych jako warstwy adsorpcyjne na mikroelektrodzie antymonowej. Mikroelement pomiarowy składał się z dwóch elektrod antymonowych, wskaźnikowo-

wej i porównawczej. Na zeszlifowany koniec elektrody wskaźnikowej nakładano krople odpowiednio sporządzonych i przedializowanych geli, które po wyschnięciu tworzyły warstwę elektrolitu.

Mierzono zmianę potencjału mikroogniwa poddanego działaniu par kwasu octowego. Po ustaleniu się potencjału w miejsce kwasu octowego podstawiano lg węglanu amonowego i notowano zmianę potencjału w przeciwnym kierunku. Stwierdzono, że gel antymonowy daje lepsze rezultaty niż gel torowy i glinowy, gorsze natomiast niż gel tytanowy, co zgodne jest z przypuszczeniem, że wzrost wartości stałej dielektrycznej poszczególnych geli wpływa coraz lepiej na zdolności adsorpcyjne tych warstw.

NFCh-80

Natura chemiczna otoczki wodorotlenkowej bakterii żelazistych

The Chemical Structure of the Ferric Compounds Produced by Iron Bacteria

M. MAĐROWA

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu, Poznań

Osad powstający podczas rozwoju bakterii żelazistych nazywa się krótko wodorotlenkiem żelazowym, wiadomo zaś, że w obrębie wodorotlenków żelazowych istnieje cały szereg ściśle zdefiniowanych odmian. W oparciu o nową systematykę wodorotlenków żelazowych ustalono rodzaj wodorotlenku wytwarzanego przez bakterie żelaziste.

Do zidentyfikowania wodorotlenków stosowano trawienie w 32,5% HNO_3 i lodowatym CH_3COOH , syntezę i analizę żelazinu srebra oraz badania rentgenoskopowe. Ponieważ w laboratoryjnych warunkach hodowli otrzymuje się małe ilości wodorotlenku, opracowano mikrochromatograficzną analizę żelazinu srebra. Ustalono, że wodorotlenek żelazowy wytwarzany przez bakterie żelaziste należy do szeregu orto-wodorotlenków i w zależności od wieku jest mniej lub bardziej spolimeryzowany.

Zwrócono uwagę na znaczenie bakterii żelazistych w gospodarce. Przeprowadzono próby zapobiegania zamulaniu przewodów drenarskich przez osady wytwarzane przez bakterie.

NFCh-81

Pirolityczny rozkład chloranu potasowego

The Pyrolytic Decomposition of Sodium Chlorate

M. MICHAŁSKI, W. GLAZER, M. BORYSIEWICZ

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Warszawa

W oparciu o prace Miłobędzkiego, Glasnera, Browna i innych rozpoczęto badania reakcji dysproporcjonowania chloranu sodowego. Pirolityczny rozkład prowadzono w powietrzu w specjalnej aparaturze zapewniającej stałość warunków

rozpadu, kontrolę temperatury i możliwie dobrą izolację od wpływów zewnętrznych. Produkty rozkładu analizowano ilościowo oraz wykonano kilka serii zdjęć rentgenograficznych metodą proszkową. Z natężeń linii dyfrakcyjnych wyprowadzono wnioski dotyczące szybkości rozkładu chloranu sodu w stałej temperaturze. Szybkość ta znacznie zwiększa się w miarę upływu czasu. Dowodzi to, że reakcję katalizuje powstały w wyniku rozpadu chlorek sodowy.

Wyniki analityczne i badania rentgenograficzne pozwoliły na przedstawienie schematu zachodzących podczas rozkładu zjawisk i wybór właściwej koncepcji, co do której w literaturze panują rozbieżne poglądy.

NFCh-82

Badania nad radionuklidami indu i cyny

Studies on Indium and Zinc Radionuclides

W. N. MIECHIEDOW, I. STROŃSKI, W. N. RYBAKOW, W. W. KUŹNIECOW

Laboratorium Zagadnień Jądrowych Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych, Dubna (ZSRR)

Zakład II Instytutu Badań Jądrowych PAN, Kraków-Bronowice

Badano lekkie radioizotopy cyny oraz pochodne izotopy indu, powstające w procesie bombardowania jodu lub baru protonami o energiach 600 MeV. Frakcję radioizotopów cyny oddzielano od pozostałych promieniotwórczych produktów rozszczepienia naświetlanych tarcz za pomocą strącania siarczków w obecności odpowiednich nośników, destylacji SnEr_4 z nad mieszaniny kwasu fosforowego i siarkowego oraz powtórnego strącania siarczków. Rozdzielanie pochodnych radioizotopów indu i antymonu od macierzystej cyny prowadzono metodą jonowymienną.

Spadek aktywności badanych frakcji indu i cyny (β^+ , β^- , X, γ) mierzono za pomocą liczników G-M, stosując analizator magnetyczny i odpowiednie filtry, oraz γ -spektrometru z kryształem NaJ(Tl) . Energię elektronów i pozytonów oznaczano na podstawie absorpcji w aluminium.

Stwierdzono obecność radioizotopów przedstawionych w tablicy. (W nawiasach: dane charakteryzujące radionuklidy, znane w literaturze).

Izotop cyny ^{111}Sn pojawia się prawdopodobnie jako stan wzbudzony nuklidu ^{111}Sn (K, β^+), $T_{1/2} = 35$ min. Dane dla izotopów cyny ^{106}Sn i ^{111}Sn mają charakter wstępny.

NFCh-83

Próba zastosowania wskaźników promieniotwórczych do badań mechanizmu siarkowania miedzi

An Experiment on the Application of Radioactive Tracers for Investigating Copper Sulphurization Mechanism

J. MIKULSKI, S. MROWEC, I. STROŃSKI, T. WERBER

Instytut Badań Jądrowych PAN, Kraków;

Katedra Chemii Ogólnej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badania Czernskiego i Archarowa wykazały, że w procesie siarkowania miedzi bierze udział dyfuzja siarki, czego nie możemy pogodzić z przewidywaniami opartymi na teorii defektów Wagnera i Schottky'ego.

W związku z tym podjęto próbę sprawdzenia wyników tych badań za pomocą metody opartej na stosowaniu izotopu ^{35}S .

- Badania prowadzono w ciekłej siarce w temp. 444°C . Płytki miedzi $3 \times 4 \times 0,5 \text{ cm}$ utleniano w siarce nieaktywnej do wytworzenia się na ich powierzchni warstwy produktu reakcji o grubości zapewniającej całkowite pochłanianie promieniowania emitowanego przez izotop ^{35}S . Następnie, nie przerywając reakcji, wprowadzano pastylkę siarki radioaktywnej. Proces prowadzono dalej aż do utworzenia się produktu reakcji o grubości kilkakrotnie przekraczającej grubość warstewki utworzonej w czasie wstępnego siarkowania w środowisku nieaktywnym. Po zakończeniu reakcji warstwę produktu reakcji oddzielano od pozostałości nie utlenionego metalu i mierzono aktywność po obu jej stronach z dokładnością $\pm 3\%$. Wyniki dla kilku wybranych czasów siarkowania zestawiono poniżej.

Nr pomiaru	t_1 min.	t_2 min.	l_2/l_1	A_1	A_2
1	5	35	1,9	2522	0
2	5	60	2,8	3024	0
3	4	60	3,5	1799	49

Oznaczenia t_1 , t_2 — czasy siarkowania wstępnego w środowisku nieaktywnym i aktywnym; l_1 , l_2 — grubości zgorzeliny powstałej w czasie odpowiednio t_1 i t_2 ; A_1 — aktywność zewnętrznej powierzchni zgorzeliny (w imp/min.).

A_2 — aktywność wewnętrznej powierzchni zgorzeliny graniczącej z metalem (w imp/min.).

Z przytoczonych danych wynika, że wewnętrzna powierzchnia produktu reakcji, granicząca w czasie siarkowania z metalem, nie wykazuje — wbrew oczekiwaniom — praktycznie żadnej aktywności. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że proces siarkowania miedzi odbywa się wyłącznie dzięki dyfuzji miedzi przez tworzący się produkt reakcji (siarczek miedziawy), co jest zgodne z przewidywaniami.

NFCh-84

Preparatyka jodanu potasowego znaczonego ^{131}J

The Preparation of Potassium Iodate Labeled with ^{131}J

J. MIKULSKI, I. STROŃSKI
Instytut Badań Jądrowych PAN, Kraków

Badano warunki strącania toru prowadzącego do stechiometrycznie zdefiniowanych osadów jodanu torowego.

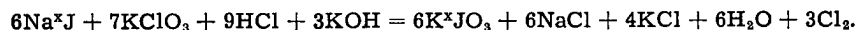
Doświadczenia wymagały opracowania prostej metody syntezy znaczonego jodanu potasowego.

Do syntezy znaczonego $\text{K}^{131}\text{J O}_3$ stosowano ^{131}J $1/2\text{T} \sim 8$ dni w postaci roztworu jodku sodowego, o aktywności właściwej od $0,1 - 5 \text{ mC}$.

- Do 10 g KClO_3 dodano 15 g KJ w 30 ml wody oraz $2 - 5 \text{ ml}$ roztworu Na^{131}J . Do wrzącego roztworu wdroplono przez chłodnicę w dwóch porcjach 10 ml kwasu solnego ($d = 1,19$), wskutek czego rozpoczęło się intensywne wydzielanie jodu, który częściowo zestał się na ścianach chłodnicy. Po kilku minutach wrzenia pary

jodu znikają, roztwór staje się bezbarwny. Ochłodzony roztwór zobojętniono 2 n KOH wobec lakmusa w celu przeprowadzenia kwaśnego jodanu potasowego w sól obojętną. Odsączony radioaktywny jodan potasowy krystalizowano z wody, chłodząc wodą z lodem. Wyd. 85% surowego produktu, po dwukrotnej krystalizacji wyd. K^*JO_3 65%.

Przebieg reakcji:



Produkt końcowy kontrolowano metodą jonowymienną na obecność $^{131}JO_4^-$ i $^{131}J^-$ posługując się silnie zasadowym anionem IRA-400 metodą Gooda [(Good M. L., Purty M. B., Hoering T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6,73 (1958)]. Preparat nie zawierał anionu jodkowego $^{131}J^-$, a zanieczyszczenie anionem nadjodanowym $^{131}JO_4^-$ nie przewyższało 0,3%.

NFCh-85

Wpływ względnej zdolności polaryzującej kationów na pojemność różniczkową, mierzoną na kroplowej elektrodzie rtęciowej w metanolowych i etanolowych roztworach elektrolitów

The Influence of the Cationic Polarizability on the Differential Capacity Measured at a Mercury Dropping Electrode in the Methanolic and Ethanolic Electrolyte Solution

S. MINC, J. JASTRZEBSKA

Zakład Elektrochemii i Korozji Uniwersytetu, Warszawa
Zakład Elektrochemii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Pomiary pojemności różniczkowej metanolowych i etanolowych roztworów chlorków litu, sodu, magnezu, wapnia i strontu wykazały, że kationy o dużej względnej zdolności polaryzującej nie wywołują w alkoholach, w obszarze polaryzacji katodowej, tak silnego wzrostu pojemności jak jony potasu i amonu, które zgodnie z założeniem Frumkina ulegają na elektrodzie kroplowej powierzchniowo równoważnej chemisorpcji.

Stężeniowa zależność pojemności różniczkowej zmierzona dla metanolowych, etanolowych i wodnych roztworów elektrolitów zawierających kationy o różnej względnej zdolności polaryzującej dowodzi, że zdolność polaryzująca kationu wpływa na charakter stężeniowej zależności pojemności, a w związku z tym w niektórych przypadkach zmienia również strukturę warstwy podwójnej, przy czym dla kationów o dużej względnej zdolności polaryzującej, jak np. jony litu, zależność stężeniowa pojemności jest minimalna. Pomiary pojemności różniczkowej halogenków prowadzą do wniosku, że adsorbujące się specyficznie na elektrodzie kroplowej aniony nieorganiczne znacznie słabiej związane są z powierzchnią rtęci w metanolu niż w wodzie.

Z powyższych pomiarów wynika również, że fizykochemiczne własności rozpuszczalnika wywierają istotny wpływ na strukturę warstwy podwójnej powstającej na granicy faz elektroda — roztwór. Największy wpływ rozpuszczalnika obser-

wuje się jednak w pobliżu potencjału zerowego ładunku, gdzie spadek pojemności po przejściu od wody do alkoholi jest bardzo duży i w przybliżeniu proporcjonalny do zmian stałej dielektrycznej.

NFCh-86

Kinetyka procesów na granicy faz polimetakrylan metylu — woda w przepływie wody przez kapilarę

Kinetics of Processes on the Interface Methyl Polymethacrylate-Water when Water Is Flowing Through Capillaries

W. MIŚNIAKIEWICZ

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

W pomiarach potencjału elektrokinetycznego na drodze pomiaru prądu przepływu metodą Helmholtza warunkiem reprodukowalności jest — jak wykazał Sokalski — dla układu szkło—woda i metal—woda — ustalenie się warunków fizykochemicznych na granicy faz kapilara—ciecz. Dla tych układów zachodzi to stosunkowo szybko (ok. 1 min. dla metalu i ok. 1/2 godz. dla szkła). Przypuszcza się, że w przypadku różnych tworzyw dojście do stanu równowagi warunkowane jest głównie dwoma procesami: adsorpcją jonów na granicy faz oraz przenikaniem wody w głąb fazy stałej. Dlatego też dla układów tworzywo sztuczne—woda zbadano kinetykę ustalania się różnicy potencjałów między wlotem a wylotem z kapilary. Stosowano aparaturę pomiarową Sokalskiego. Znalezione, że ustalenie się potencjału ξ dla układów polimetakrylan metylu — woda zachodzi w granicach od 4 do 14 godz. Na wykresie zależność $d\xi/dt$ (zmiana w czasie ξ) ma przebieg dość typowy; obserwujemy początkowo wzrost potencjału z czasem, a po przejściu przez maksimum maleje ξ i ustala się na odpowiedniej wartości stałej. Taki przebieg notujemy dla wszystkich omówionych wyżej kapilar.

Jeśli jednak kapilarę z polimetakrylanu metylu po pomiarze wysuszyć w temp. 105°C (przez 4 godz.), to należy przypuścić, że woda z warstwy przygranicznej fazy stałej, która tam przenika według wzoru Irany'ego, wyparuje, a pozostanie część zaadsorbowanych jonów, czyli ściana czynna kapilary ulegnie pewnym zmianom fizykochemicznym. Fakt ten powinien odbić się na przebiegu krzywej $d\xi/dt$. Rzeczywiście krzywe po suszeniu mają inny charakter; od pewnej wartości maksymalnej ustalonej tuż na początku pomiaru wartość cały czas maleje do ustalenia się wartości stacjonarnych. Można zatem przypuszczać, że w układach tworzywo sztuczne—woda, odwrotnie niż w przypadku szkło—woda, zjawisko wnikanía wody do tworzywa zachodzi najwolniej i steruje czasem ustalania się fizykochemicznych warunków stabilizacji potencjału ξ .

Tę konkluzję potwierdziły następujące doświadczenia: do ramienia aparatury przed kapilarą wprowadzono strużyny z materiału kapilary. Obserwuje się w tym przypadku przebiegi krzywych o podobnym na ogół charakterze, lecz o wyższych wartościach potencjału ξ . Tłumaczyć to można adsorpcją jonów na strużynach i pewnego rodzaju „czyszczeniem” wody, co podwyższa wartości ξ .

NFCh-87

Kinetyka i mechanizm siarkowania miedzi

Kinetics and Mechanism of Copper Sulphurization

St. MROWIEC, T. WERBER
Katedra Chemii Górniczej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badano kinetykę reakcji miedzi z ciekłą siarką w temp. od 350 do 444° oraz mechanizm tego procesu za pomocą promieniotwórczego izotopu siarki ³⁵S. Szybkość reakcji wyznaczono z ubytku grubości płytek metalu.

Stwierdzono, że w badanym obszarze temperatur proces siarkowania miedzi przebiega według prawa parabolicznego, tzn. szybkość reakcji jest odwrotnie proporcjonalna do grubości tworzącego się produktu reakcji.

Analiza chemiczna wykazała, że średni skład siarczku miedzi stanowiącego produkt reakcji siarczowania waha się od Cu_{1,78}S dla temp. 444° do Cu_{1,73}S dla 350°. Wartości liczbowe stałych szybkości przeliczono na tzw. „stałe racjonalne”, których sens fizyczny określa teoria Wagnera [Z. physik. Chem. 21, 25 (1933); *ibid.*, 32, 447 (1936); *Diffusion and high temperatures oxidation of metals*, Cleveland 1951, str. 153] („stała racjonalna k_r ” ma wymiar: gramorównoważnik · cm⁻¹ · sec⁻¹). Stwierdzono, że zależność szybkości siarkowania od temperatury reakcji spełnia równanie Arrheniusa:

$$k_r = 0,458 \cdot e^{\frac{17.700}{RT}}$$

Badania mechanizmu siarkowania miedzi w ciekłej siarce za pomocą ³⁵S wykazały, że reakcja odbywa się wyłącznie w wyniku dyfuzji miedzi przez fazę siarczkową.

Obliczona na podstawie teorii Wagnera racjonalna stała szybkości siarkowania miedzi dla temp. 400° jest zgodna z wyznaczoną przez autorów: obl. 1,2 · 10⁻⁶, dośw. 0,82 · 10⁻⁶. Porównanie współczynnika dyfuzji własnej miedzi w Cu_xS wyznaczonego przez Josta [Tubaut C., Reinhold H., Jost W., Z. anorg. Chem., 177, 253 (1929)] z wartością tego współczynnika, obliczonego według Wagnera z pomiarów szybkości siarkowania miedzi, dało również wyniki zgodne:

$$D_{(Jost)}^{(420^\circ C)} = 9,4 \cdot 10^{-6}, \quad D_{(obliczony)}^{(420^\circ C)} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Wyniki badań mechanizmu i szybkości siarkowania miedzi w ciekłej siarce świadczą o tym, że proces ten przebiega według mechanizmu postulowanego przez Wagnera.

NFCh-88

O pewnej zależności między szybkością utleniania stopów metalicznych a ich składem

On Certain Relation between the Rate of Metallic Alloys Oxidation and Their Composition

S. MROWEC, T. WERBER
Katedra Chemii Górniczej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badając mechanizm siarkowania stopów miedzi z glinem i cynkiem [Czerski L., Mrowec S., Werber T., Arch. Hutn. PAN, 4 nr 3 (1959)] autorzy stwierdzili, że za-

leżność szybkości siarkowania od składu stopu przedstawiona w układzie: logarytm stałej szybkości ($\log k$) od stężenia dodatku stopowego wyrażonego w ułamkach molowych (N) ma charakter liniowy. Stwierdzono przy tym, że występuje wyraźny podział na 3 obszary, w których wielkości zmian $\log k$ od N są różne. Badania składu i struktury zgorzelin powstałych na tych stopach wykazały, że załamaniu prostej w układzie $\log k$ od N towarzyszy zmiana składu i struktury zgorzeliny. Również energie aktywacji siarkowania stopów należących do poszczególnych obszarów są różne. Wynika z tego, że załamanie prostej w układzie $\log k$ od N związane jest ze zmianą mechanizmu reakcji.

Analiza graficzna wyników prac innych autorów wykazała, że w tych przypadkach, gdy proces utleniania przebiega według prawa parabolicznego, tzn. gdy reakcja determinowana jest dyfuzją, obserwuje się liniowy charakter zależności $\log k$ od N . Można zatem przypuszczać, że liniowa zależność szybkości utleniania stopów od ich składu w układzie $\log k$ od N wyraża pewną empiryczną prawidłowość. Zależność tę można przedstawić analitycznie w formie równania: $k = A e^{-BN}$, gdzie A i B oznaczają stałe empiryczne. Zmiana mechanizmu procesu utleniania uwidacznia się zmianą wartości stałych A i B w równaniu.

NFCh-89

Kinetyka przemiany polimorficznej $\gamma \rightarrow \alpha' - \text{Na}_2\text{BeF}_4$

Kinetics of the Polymorphic Transformation of Sodium Fluoroberyllate Na_2BeF_4

J. NEDOMA

Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Kinetykę przemiany polimorficznej $\gamma \rightarrow \alpha' - \text{Na}_2\text{BeF}_4$ badano w warunkach izotermicznych metodą mikroskopową oraz metodą dylatometryczną z użyciem dylatometru, pozwalającego na dokonywanie pomiarów pod stałym ciśnieniem. Badania mikroskopowe pozwoliły na określenie rzędu wielkości szybkości liniowej przemiany $\gamma \rightarrow \alpha'$ zachodzącej w temperaturze powyżej 210°C .

W wyniku izotermicznych badań dylatometrycznych prowadzonych na substancji w formie drobnokrystalicznej otrzymano krzywe ilustrujące szybkość przemiany polimorficznej w różnych temperaturach powyżej 210°C . Wykazano, że otrzymane krzywe można aproksymować równaniem $\alpha = 1 - e^{-k}$, co wskazuje, że o szybkości przemiany decyduje szybkość tworzenia zarodków nowej fazy. Współczynnik k występujący w tym równaniu spełnia równanie Arrheniusa.

NFCh-90

Dylatometryczne badania przemian polimorficznych fluoberyllanu sodowego

Dilatometric Studies on the Polymorphic Transitions of Sodium Fluoroberyllate

J. NEDOMA

Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Z pomocą dylatometru umożliwiającego wykonywanie pomiaru pod stałym ciśnieniem zbadano zmiany objętości fluoberyllanu sodowego, stanowiącego krystalochemiczny model ortokrzemianu dwuwapniowego w obszarze temperatur od

0 — 340°C. Stwierdzono, że największe zmiany objętości w czasie ogrzewania towarzyszą przemianie $\gamma \rightarrow \alpha'$, przebiegającej powyżej 210°. Przemiana ta zachodzi ze zmniejszeniem objętości. W czasie oziębiania próbek największe zmiany objętości występują podczas przemiany $\beta \rightarrow \gamma$ zachodzącej w temp. poniżej 40°.

Stwierdzono, że przemiana $\gamma \rightarrow \alpha'$ jest nieodwracalna oraz że odmiana α' nie przechodzi po oziębieniu bezpośrednio w β , a następnie w γ . W celu otrzymania odmiany β konieczne jest uprzednie przeprowadzenie próbki w odmianę α trwałą powyżej 326°.

NFCh-91

O przemianach redoksydacyjnych czterotlenku azotu podczas procesu wytwarzania kwasu azotowego metodą ciśnieniową

On the Redox-Transformations of Nitrogen Tetraoxide in the Pressure Process for Nitric Acid Manufacture

K. OKOŃ

Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono zwiększenie się udziału niższych tlenków azotu w tlenkach znajdujących się w kwasie surowym w porównaniu do ilości wprowadzonych oraz wyższe ilości azotu, aniżeli wynikałoby to z ilości wprowadzonego do środowiska reakcji z tlenem (zanieczyszczenie tlenu wynosi około 2% azotu).

NFCh-92

O niedokładnościach metody analizy czterotlenku azotu

On Inaccuracies of the Method of Nitrogen Tetraoxide Analysis

K. OKOŃ, L. KOWALKIEWICZ

Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego, Warszawa

Wykazano szereg nieścisłości w stosowanej metodzie analizy czterotlenku azotu. Podano sugestię wprowadzenia dodatkowego oznaczenia zawartości wody i azotu w czterotlenku azotu.

NFCh-93

Widma Ramana kwasu azotowego oraz roztworów kwasu azotowego i pięciotlenku azotu

Raman Spectra of Nitric Acid and Solutions of Nitric Acid and Nitrogen Pentoxide

K. OKOŃ, K. WANKOWICZ, W. ROSZCZYŃKO, O. RUDNICKA

Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

Zbadano widma ramonowskie kwasu azotowego o gęstościach 1,4 i 1,52 oraz roztworów kwasu azotowego (1,52) i pięciotlenku azotu. Żółte zabarwienie kwasu azotowego spowodowane obecnością czterotlenku azotu usuwano, stosując przedmuch-

wanie kwasu powietrzem lub ozonem. Uzyskano następujące częstości ramanowskie w cm^{-1} :

$\text{HNO}_3(1,4)$	610, 680, 920, 1300, 1700
$\text{HNO}_3(1,52)$	610, 680, 920, 1290, 1300, 1700
$\text{HNO}_3(1,52) + \text{O}_3$	370, 610, 680, 920, 1290, 1300, 1700
$\text{HNO}_3(1,52) + 20\% \text{N}_2\text{O}_5$	370, 610, 940, 1060, 1300, 1400, 1700.

Kontynuowane są badania widm Ramana kwasu azotowego i pięciotlenku azotu w różnych rozpuszczalnikach oraz produktów utlenienia HNO_3 .

NFCh-94

O mechanizmie działania inhibitorów trawienia

On the Mechanism of Corrosion Inhibitors Action

Z. OSTROWSKI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Na podstawie działania inhibicyjnego 15 sulfotlenków i 18 amin należących do kilku szeregów homologicznych typu: R-SO-R , R-SO-Ar , R-NH_2 , $\text{R}_2\text{-NH}$, R-NH-Ar , $\text{R}_3\text{=N}$ stwierdzono pewne zależności pomiędzy budową cząsteczek a działaniem inhibicyjnym. Z licznych prób, dla których wybrano metodę oznaczania wydzielanego się wodoru w procesie trawienia blaszek stalowych w kwasie solnym, wyciągnięto szereg wniosków. Wzrost długości łańcucha cząsteczki w szeregu homologicznym polepsza jej działanie inhibicyjne do pewnej wartości granicznej, uzależnionej od rozpuszczalności związku. Podstawniki aromatyczne zmniejszają w porównaniu z alifatycznymi działanie hamujące cząsteczek inhibitora. Ze wzrostem asymetrii cząsteczek i ich momentu dipolowego polepsza się działanie ochronne inhibitorów. Mieszaniny inhibitorów są jedynie w tych przypadkach bardziej skuteczne od poszczególnych składników mieszaniny, gdy każdy z komponentów ma inną grupę aktywną. W tym wypadku jest prawdopodobne, iż każdy z komponentów mieszaniny pokryje różne pod względem energetycznym miejsca aktywne na powierzchni metali.

Niektóre z badanych związków (zwłaszcza sulfotlenków), dotychczas w literaturze nie wymienione, okazały się doskonałymi inhibitorami trawienia. Próbowano je również skutecznie zastosować jako inhibitory korozji w procesach rafinacji ropy naftowej oraz syntezy paliw płynnych.

NFCh-95

Kompleksometryczne badania tworzenia hydroksykompleksów w roztworze

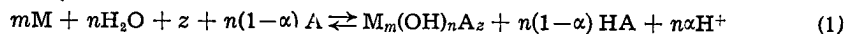
Complexometric Investigations of Formation of Hydroxocomplexes in Solution

L. PAJDOWSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Opracowano i przedyskutowano teorię reakcji tworzenia wielordzeniowych hydroksykompleksów $\text{M}_m(\text{OH})_n\text{A}_z$ w roztworze oraz wyprowadzono wzór ogólny (1)

określający punkt końcowy (P.K.) kompleksometrycznego miareczkowania metalu (M) solą kwasu monokarboksylowego (HA):



(α = stopień dysocjacji HA). Oznaczono: $z + n(1-\alpha) = z^\circ \neq \text{const.}$

Przedyskutowano równ. (1):

a) HA = kwas słaby, wtedy w P.K. $M : A = m : z + n$

b) HA = kwas mocny, wtedy w P.K. $M : A = m : z$

c) HA = kwas średniej mocy ($10^{-3} < K_{HA} < 10^{-1}$), wtedy w P.K. stosunek $M : A = m : z^\circ$.

Wyprowadzono wzory określające położenie P.K. w przypadku miareczkowania metalu M buforem $A + HA$:

$$z^\circ = \frac{z'[a^\circ(z+n) + zn]}{z'a^\circ + nz} \quad \text{gdzie: } z' = \frac{C_A^\circ V_A^\circ}{C_M^\circ V_M^\circ} \quad \text{oraz: } a^\circ = \frac{C_{HA}^\circ}{C_A^\circ} \cdot z$$

Śluszność wyprowadzonych wzorów potwierdzono na przykładzie kompleksometrycznego miareczkowania VCl_3 buforami $ClCH_2COONa + ClCH_2COOH$. Stwierdzono, że tworzeniu jonu $[V_3(OH)_2(ClCH_2COO)_6]^+$ odpowiada stosunek: $m : z^\circ = 3 : 7,4$.

NFCh-96

Hydroliza jonu wanadu V^{3+}

The Hydrolysis of the Vanadium Ion V^{3+}

L. PAJDOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Oznaczono potencjometrycznie z użyciem elektrody szklanej stężenia jonów wodorowych w roztworach VCl_3 w zależności od stężenia metalu i od mocy jono-
wej μ (0,03 — 1,0), regulowanej KCl.

Stałe hydrolizy obliczano z wyprowadzonego w tym celu równania:

$$K_d = \frac{h_1^2 - a}{2h_1^2(C_i - h_i)^2} [h_1^2 - K_1 h_i (C_i - h_i) + a(2C_i - h_i)]$$

gdzie K_1 i K_2 = pierwsza i druga stała hydrolizy wanadu III, $K_d = [V_2(OH)_2^{4+}] [H^+] [V^{3+}]^{-2}$, $a = K_1 K_2$, $h = [H^+]$, C_i = całkowite stężenie wanadu. W badanym zakresie stężeń wartość K_d można zaniedbać. Otrzymane stałe stężeniowe K'_1 i K'_2 przeliczono wg rozszerzonego wzoru Debye'a i Hueckela na stałe odniesione do aktywności i ekstrapolowano do $\mu = 0$. Znalezione: $K_1^\circ = (4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$, $K_2^\circ = (1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$.

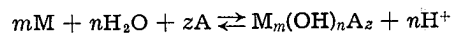
Stwierdzono słaby wpływ jonu Cl^- na przebieg hydrolizy wanadu III.

NFCh-97

- Wyznaczanie trwałości wielordzeniowych hydroksykompleksów w roztworze
- The Estimation of Stability of Polynuclear Hydroxocomplexes in Solution

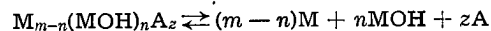
L. PAJDOWSKI, B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Przyjmowany ogólnie schemat reakcji tworzenia wielordzeniowych hydroksykompleksów z udziałem cząsteczek wody:



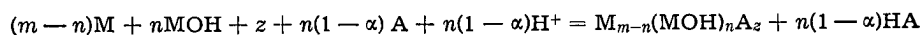
nie daje możliwości ułożenia równania jego stałej dysocjacji i stałej nietrwałości K_N .

Przyjmując klasyczny wzór $M_m(OH)_nA_z$ jako tylko wzór sumaryczny — podano właściwy (zmodyfikowany) schemat dysocjacji kompleksu:



Stąd $K_N = u^{m-n} \cdot w^n \cdot a^z \cdot x^{-1}$. Stężenia komponentów w równowadze: $M=u$, $[MOH] = w$, $[A] = a$ i $[M_m(MOH)_nA_z] = x$ obliczono z układu równań stechiometrycznych i wyprowadzonych w tym celu wzorów.

Z równania: $z^0 = z + n(1-\alpha)$ (gdzie α = stopień dysocjacji HA) oraz zmodyfikowanego ogólnego równania reakcji tworzenia hydroksykompleksu:



otrzymano równanie stałej równowagi:

$$K_r = K_N \cdot K_{HA}^{z^0-z}$$

Wyznaczono potencjometrycznie K_N jonu $[V_3(OH)_2(ClCH_2COO)_6]^+$ oraz K_r jego tworzenia w układzie: VCl_3-ClCH_2COOH .

$$K_N = (3 \pm 0,3) \cdot 10^{-18}, \quad K_r = (3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-22}.$$

NFCh-98

Współstrącanie plutonu z nośnikami organicznymi

Coprecipitation of Plutonium with Organic Carriers

A. PASTERNAK
Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Wyzyskując różnicę rozpuszczalności alizaryny w alkoholu i wodzie użyto jej jako odczynnika i nośnika dla Pu(IV) w roztworach bardzo rozcieńczonych. Metodyka pracy pozwalała na równoczesne śledzenie procesu hydrolizy Pu(IV) i adsorpcji na szkle i bibule (masie filtracyjnej). Znaleziono zależność ilości Pu(IV) współstrąconego i zadsorbowanego na bibule od pH. Dla zależności pierwszej otrzymano

krzywą o charakterze zbliżonym do eksponencjalnego, dla drugiej — krzywą o charakterystycznym maksimum około 3—4.

Zbadano przy wybranym pH zależność ilości współstrąconego Pu od stężenia Pu w granicach 10^{-4} — 10^{-8} mola. W podwójnie logarytmicznym układzie ostatnia zależność jest prostoliniowa. Przy stężeniach Pu(IV) 10^{-4} — 10^{-5} m otrzymuje się z alizaryną wyraźny, fioletowy osad, źle rozpuszczalny w alkoholu.

Zbadano także wpływ na współstrącanie dodatku pewnych barwników podobnych strukturalnie do alizaryny oraz zachowanie się w analogicznych warunkach Pu(III) i Pu(VI).

NFCh-99

Potencjały elektrod galenowych w roztworach o różnych stężeniach jonów wodorowych

Galenite Electrode Potentials in Solutions with Different Concentrations of Hydrogen Ions

J. PAWLIKOWSKA-CZUBAK

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Kraków

Badając wpływ depresora na potencjał elektrod galenowych ustalano pH stosowanych roztworów. Pociągnęło to za sobą konieczność określenia wpływu samej substancji determinującej pH na potencjał tych elektrod.

Przeprowadzono pomiary potencjału w zależności od czasu w roztworach o pH od 3 do 12. Wartości potencjału wykazują liniową zależność od stężenia jonów wodorowych. Czekać na ustalenie się równowagi przez długi czas (doba), obserwuje się silne załamanie krzywej przedstawiającej zależność potencjału od pH w zakresie słabo alkalicznych roztworów. To załamanie nie występuje, jeżeli pomiary przeprowadza się w krótkim czasie (20 min).

Zaobserwowane fakty wyjaśnić można procesami korozji elektrod zmieniającymi swój charakter przy przechodzeniu z roztworów kwaśnych do coraz bardziej alkalicznych.

NFCh-100

Własności elektrochemiczne alkoholowych roztworów chlorku cyrkonu

Electrochemical Properties of the Alcoholic Solutions of Zirconium Chloride

M. PEREC, A. WĘGLARCZYK, W. CZARNECKA

Zakład Technologii Chemicznej i Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Badano procesy redukcji roztworów chlorku cyrkonu w odwodnionym alkoholu (99,8%) na kroplowej elektrodzie rtęciowej i na elektrodzie platynowej. Na krzywych polarograficznych stwierdzono występowanie dwóch fal, z których pierwszą, proporcjonalną do stężenia cyrkonu w roztworze, można przypisać redukcji wo-

- dora. Druga fala, nieproporcjonalna do stężenia cyrkonu, zależy od stężenia wody w roztworze i jest prawdopodobnie wynikiem redukcji niezidentyfikowanego produktu solwolizy. Obecność do 0,5% wody wpływa nieznacznie na własności fizykochemiczne roztworu. Badania spektrofotometryczne nie wykazały produktów hydrolizy w roztworach zawierających nawet 16% wody. Na elektrodzie platynowej produktem był wodór; w obecności wody otrzymano osad o składzie $ZrOCl$.

Doświadczenia ze znacznym cyrkonem na katodzie rtęciowej nie wykazały powstawania amalgamatów. Wykazano niemożność osadzenia metalicznego cyrkonu w badanych warunkach.

NFCh-101

Badanie za pomocą interferometru ultradźwiękowego zawiesin wytwarzanych w polu ultradźwiękowym

Investigation of Suspensions Formed in Ultrasonic Field with the Aid of Ultrasonic Interferometer

A. PIOTROWSKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Celem pracy było badanie rozchodzenia się dźwięku w ośrodku niejednorodnym oraz uzyskanie metody kontroli wyników działania dyspergującego ultradźwięków.

W 3 zawiesinach pigmentów badano zależność prędkości dźwięku od stężenia zawiesiny (dla pigmentów organicznych prędkość rośnie ze stężeniem, dla TiO_2 maleje; dostrzegalna zmiana prędkości wymaga znacznych zmian stężenia), od natężenia fali dyspergującej (nie zależy) i od czasu dźwiękowania (nie zmienia się z czasem).

Absorpcję dźwięku oceniano jakościowo. Stwierdzono, że absorpcja rośnie ze stężeniem i że dla zawiesiny nie dźwiękowanej jest większa niż dla dźwiękowanej; po zwiększeniu natężenia fali dyspergującej absorpcja nieznacznie maleje. Podano próbę interpretacji wyników.

NFCh-102

Produkcja radioizotopów w polskim reaktorze doświadczalnym

The Manufacture of Radioisotopes in Polish Experimental Pile

R. PLEJEWSKI

Zakład Produkcji i Dystrybucji Izotopów i Związków Zachowanych Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

- W Zakładzie Produkcji Radioizotopów IBJ opracowano technologię otrzymywania szeregu radioizotopów i przystąpiono do ich produkcji w reaktorze „Ewa” w Świerku.
- ^{32}P : materiał tarczowy — siarka elementarna. Podstawowy proces otrzymywania ^{32}P — ekstrakcja fosforu do roztworu wodnego z naświetlonej siarki z zastosowaniem tróchloroetylenu.

¹⁴C: materiał tarczowy — azotek glinu. Proces chemiczny — wydzielenie ¹⁴C z materiału tarczowego przez utlenienie go do CO₂ i wytrącenie w postaci BaCO₃.

³⁵S: materiał tarczowy — chlorek potasu. Wydzielenie ³⁵S po uprzednim oddzieleniu od ³²P z zastosowaniem kolumny jonowymiennej.

¹³¹I: materiał tarczowy — dwutlenek telluru — kwas tellurowy. Otrzymywanie jodu elementarnego drogą destylacji i przeprowadzenie go w jodek sodu.

¹⁹⁸Au: materiał tarczowy — blaszki złota. Naświetlone złoto rozpuszcza się w wodzie królewskiej, po czym w ośrodku redukującym strąca się kolloid złota.

W przygotowaniu są metody otrzymywania nowych izotopów: ⁵¹Cr, ⁴⁵C oraz nieorganicznych związków znakowanych. Prócz wymienionych izotopów produkuje się źródła promieniowania: ⁶⁰Co, ¹⁹²Ir, ²⁰⁴Tl, ¹⁷⁰Tm.

NFCh-103

Sole podwójne i hydratacja w nasyconych roztworach układu MgSO₄ — K₂SO₄ — H₂O

Double Salts and Hydration in Saturated Solutions of the System MgSO₄ — K₂SO₄ — H₂O

S. POCZOPKO

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Wykazano, iż przebieg izoterm rozpuszczalności wielu układów, w których występuje zjawisko „wsalania”, potwierdza znany w polskim piśmiennictwie chemicznym pogląd, według którego efekt „wsalania” można wytłumaczyć hipotezą tworzenia się soli podwójnych w roztworach stężonych. Przyjmując, że w układzie złożonym z dwóch soli nieorganicznych S₁, S₂ i wody oddziaływanie S₁—S₂ jest określone przez oddziaływania S₁—H₂O i S₂—H₂O nawet wówczas, gdy sole S₁ i S₂ tworzą w roztworze sól podwójną, skorzystano z koncepcji „liczb hydratacji całkowitej”, omówionej w poprzednim komunikacie (A. Basiński i S. Poczopko „Krzywa binodalna układu CdSO₄—CH₃ 2CO—H₂O w świetle liczb hydratacyjnych”). Na podstawie liczb hydratacyjnych prześledzono przebieg izoterm rozpuszczalności układu MgSO₄ — K₂SO₄ — H₂O wyznaczonych przez A. Benratha, H. Benratha i A. Sichelschmidta stwierdzając, iż w niższych temperaturach w nasyconych roztworach powstaje sól MgSO₄·K₂SO₄, w wyższych zaś 2MgSO₄·K₂SO₄.

NFCh-104

Porównanie różnych metod oznaczania zdolności wymiennych jonitów

The Comparison of Different Methods for Ion Exchange Capacity Determinations

F. POLAK, E. BORTEL

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Oznaczono czterema metodami zdolność wymienną wofatytu-P oraz kationitu fenolosulfonowego z grupą —SO₃H w pierścieniu, otrzymanego w ustalonych warunkach [*Przemysł Chem.*, 37, 651 (1958)]. Dwie ze stosowanych metod były statyczne, dwie dynamiczne.

- Wyniki uzyskane metodami statycznymi były niższe, chociaż bardzo do siebie zbliżone, metodami zaś dynamicznymi nieco wyższe. Maksymalna różnica między metodami statycznymi i dynamicznymi wynosiła 0,28 mval/g. Stwierdzono, że najbardziej odtwarzalna jest metoda Fishera i Kunina, polegająca na przepuszczaniu roztworu Na_2SO_4 przez odważoną próbkę kationitu w formie wodorowej i oznaczeniu w przesączu przez miareczkowanie ilości wymienionych jonów wodorowych.

SFCh-105

Izotermi adsorpcji pary wodnej dla żelu krzemionkowego i tlenku glinu

Adsorption Isotherms of Water Vapour on Silica Gel and Alumina

F. POLAK, J. PARASIEWICZ-KACZMARSKA

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wykreślono izotermi adsorpcji pary wodnej w temp. 20°C dla żelu krzemionkowego [*Przemysł chem.*, 37, 83 (1958)] i tlenku glinu. Pomiaru wykonano metodą dynamiczną, stosując strumień powietrza w różnym stopniu nasycony parą wodną. Wykreślono gałęzie adsorpcyjną i desorpcyjną. Posługując się równaniem Thomsona obliczono promienie kapilar oraz wykreślono krzywe rozkładu promieni dla obu preparatów.

Stwierdzono, że żel krzemionkowy jest typem adsorbenta o wybitnie jednorodnej strukturze, bardzo wąskich kapilarach i dużej powierzchni właściwej. Struktura tlenku glinu jest niejednorodna, preparat ten charakteryzują dwa typy kapilar: wąskie i szerokie.

Opisana metoda pozwala na porównanie adsorbentów względem siebie.

NFCh-106

Praktyczna ocena pięciu polskich adsorbentów

Practical Evaluation of Five Polish Adsorbents

F. POLAK, J. PARASIEWICZ-KACZMARSKA

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

- Porównano własności 2 preparatów żelu krzemionkowego i 3 tlenku glinu. Chłonności pary wodnej zmierzono metodą dynamiczną. Przeskok oznaczono przepuszczając z różnymi szybkościami powietrze całkowicie i w 50% nasycone parą wodną. Chłonność do równowagi tych adsorbentów oznaczono dla szybkości powietrza 1 l/min i nasycenia powietrza 50 i 100%.

- Oznaczono ciężar nasypowy, rzeczywisty i pozorny, obliczono porowatość względną i bezwzględną. Stwierdzono, że do pochłaniania pary wodnej spośród zbadanych adsorbentów najlepiej nadaje się żel krzemionkowy wąskoporowaty.

NFCh-107

Nowa metoda badania fizykochemii flotacji

New Method for Investigating the Physical Chemistry of Flotation

A. POMIANOWSKI

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Kraków

W celu usunięcia podstawowych dla badań fizykochemii flotacji trudności, wywołanych niejednorodnością kształtu i powierzchni ziaren mineralnych, skonstruowano aparat laboratoryjny umożliwiający ilościowe badanie wydajności flotacji rtęci.

Uzyskano tą drogą możność porównania wydajności flotacji z parametrami, które można precyzyjnie wyznaczyć na rtęci, jak napięcia międzyfazowe, kąty zwilżania, czasy indukcji, adsorpcja czy też potencjały elektryczne. Aparatura i jej działanie opisano wcześniej [*Proc. II-nd Intern. Congr. Surface Activity*, tom 3, London 1957, str. 332]. W niniejszej pracy przedyskutowano związek wydajności flotacji i potencjałów elektrycznych rtęci z pH, przy stałych stężeniach kolektora i spieniacza. Przebieg potencjału rtęci w zależności od pH (zmienianego dodatkiem kwasu solnego lub wodorotlenku sodowego) przypomina krzywą elektrokapilarną. Dodatek ksantogianu, typowego kolektora flotacyjnego, powoduje w roztworach o pH od 3 do 13 spadek i ustalenie potencjału na niezależnej od pH wartości. Poniżej pH 3 potencjał wyznaczony jest stężeniem kwasu, a nie zależy od obecności kolektora.

Wielkości spadków potencjału i wartości wydajności flotacji w różnych pH wykazują pewną równoległość przebiegu.

NFCh-108

O estrach etylowo-krezylowych kwasu ortokrzemowego

On Orthosilicic Acid Ethyl-Methylphenoxy Estres

W. RODZIEWICZ, W. WOJNOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Gdańsk

Otrzymano mieszane, etylowo-o-krezylowe estry kwasu orto-krzemowego w drodze bezpośredniej syntezy działaniem alkoholu i o-krezolu na czterochlorek krzemu przez alkoholizę cztero-o-krezoksylanu, działaniem o-rezolu na czteroetoksylan, w reakcji dysmutacji dwuetoksydów o-krezoksylanu oraz przez ogrzewanie mieszaniny dwóch estrów prostych: czteroetoksylanu i cztero-o-krezoksylanu. Zbadano również wpływ niektórych rozpuszczalników na wydajność produktów syntezy.

Stwierdzono ustalenie się równowagi w układzie mieszanych estrów etylowo-o-krezylowych. Niezależnie od metody syntezy otrzymuje się mieszaninę wszystkich estrów mieszanych o tym samym składzie molowym.

Wyodrębniono czyste estry mieszane: trójetoksy-o-krezoksylan, dwuetoksydów o-krezoksylan i etoksytrój-o-krezoksylan oraz oznaczono niektóre ich wła-

sności fizyczne jak gęstość, temp. wrzenia, współcz. załamania światła, napięcie powierzchniowe, temp. zapłonu.

- Zbadano widma absorpcyjne otrzymanych związków dla zakresu fal ultrakrótkich od 200 do 400 mμ.

NFCh-109

Magnetyczna metoda oznaczania stopnia dyspersji kontaktów niklowych i kobaltowych

Particle Sizes Analysis of Nickel and Cobalt Catalysts by Magnetic Method

W. ROMANOWSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej i Politechniki, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Kontakty niklowe, osadzone na nośnikach, zawierają bardzo drobne cząstki ferromagnetycznego metalu, rozproszonego w ośrodku diamagnetycznym. Do układów takich stosuje się formuła Langevina dla paramagnetyków. Wykazano, że wyzyskując tę zależność, można znaleźć nie tylko średni statystyczny wymiar cząsteczek ferromagnetyka, ale również i przybliżoną funkcję podziału tych cząstek według rozmiarów. W przypadku badanych również kontaktów kobaltowych, osadzonych na węglu aktywnym, zgodność krzywych magnetyzacji z formułą Langevina jest gorsza, ale i w tym przypadku z pomocą dodatkowych założeń można znaleźć odpowiednią przybliżoną funkcję podziału.

NFCh-110

Wpływ wilgoci na światłoczułość warstw chromianowych

Influence of Humidity on the Light Sensitivity of the Chromated Albumine and Gum Arabic Layers

W. ROMER, M. ŁUCZAK, B. STAROSTKA

Katedra Fototechniki Politechniki, Wrocław

Jon dwuchromianowy ulega fotoredukcji w obecności związków organicznych. Reakcja ta znajduje szerokie zastosowanie przy kopiowaniu w przemyśle graficznym.

- Reed i Dorst oraz Jorgensen i Bruno stwierdzili silny wzrost światłoczułości warstw chromianowych z wilgotnością powietrza. W serii pomiarów potwierdzono te obserwacje, jednak stwierdzono, że różnice nie są związane z wpływem wilgoci na proces fotochemiczny, lecz na własności warstw. Przechowując warstwy kolejno w powietrzu suchym i wilgotnym i naświetlając z końcem pierwszego lub drugiego okresu znaleziono większą światłoczułość warstwy w stanie suchym.

Różnice światłoczułości zależą od kolejności zmian wilgotności i dochodzą do 70%.

NFCh-111

O występowaniu liczby koordynacji dziesięć

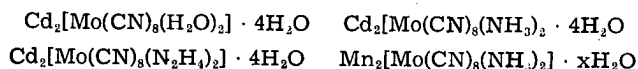
On the Occurrence of the Coordination Number Ten

A. SAMOTUS, Z. STASICKA

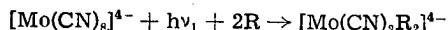
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Kierownik Katedry: prof. dr W. Jakób

O występowaniu liczby koordynacji 10 w wolnych jonach donieśli W. Jakób i Zb. Jakób [*Roczniki Chem.*, 26, 492 (1952); *Zesz. nauk. Uniw. Jagiell., Mat. Fiz. Chem.*, 6, 49 (1956)]. Koordynację 10 podstawników zauważono u sprzężonych cyjanków molibdenu (Mo^{IV}). Roztwory żółtego $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ na świetle barwią się czerwono. Z czerwonych roztworów zawierających ewentualnie dodatki NH_3 lub N_2H_4 wydzielono czerwone, krystaliczne sole kadmowe i manganowe o składach:



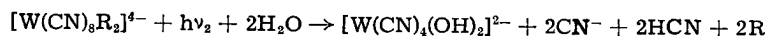
W roztworze zachodzi więc reakcja fotochemiczna:



Woda pozakompleksowa zawarta w kryształach ma cechy wody zeolitycznej. Kadm lub mangan można z powyższych soli wytrącić łatwo za pomocą K_2CO_3 , otrzymując czerwone roztwory soli potasowej, a z tych wytrącić ponownie sole Cd lub Mn.

Ostatnio badano $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Jego żółte roztwory na świetle barwią się również czerwono. Z roztworów naświetlonych udało się również otrzymać fotoprodukty o analogicznych składach jak fotoprodukty molibdenowe. Oprócz tego otrzymano też większą liczbę faz fotoproduktów o składach odbiegających od stechiometrycznych. Przyczyna tego tkwi w zeolityzmie, który w fotowiązkach wolframu jest jeszcze wyraźniejszy.

Fotocyjanki wolframu i molibdenu w roztworach ulegają działaniu światła. Ta druga reakcja fotochemiczna połączona ze zmianą barwy roztworu z czerwonej na niebieską (Mo) lub fioletową (W) prowadzi do degradacji liczby koordynacji z 10 na 6:



NFCh-112

O budowie nitrozyłków Mn, Fe i Co typu nitroprusydku

On the Structure of Manganese, Iron, and Cobalt Nitrosyls of the Nitroprusside Type

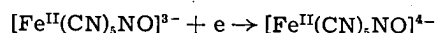
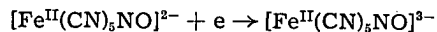
T. SENKOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Kierownik Katedry: prof. dr W. Jakób

Pierwszym związkiem typu nitroprusydku był otrzymany przez Playfaira $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{Hofmann}$, Manchot i inni przyjmowali, że grupa nitrozyłowa jest obojętna i koordynacyjnie związana z jonem Fe^{III} . Badania magnetycz-

ne Welo a zwłaszcza ostatnie badania Kolthoffa i Torrena oraz Zumana i Kabata nad polarograficzną redukcją nitroprusydku wskazują na występowanie w tym związku grupy NO^+ związanej z jonem centralnym Fe^{II} . Otrzymane 3 fale redukcji grupy NO^+ Zumian [Chem. Listy, 48, 368 (1954)] interpretuje następująco:



W związku z tym, że jest to pierwszy przypadek w historii polarografii, aby podstawnik jonu sprzężonego ulegał redukcji, postanowiono prześledzić, jak będą zachowywać się podobne związki sprzężone z Mn i Co. Okazało się, że $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ i $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]$ nie ulegają analogicznej redukcji polarograficznej.

Diamagnetyzm $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ oraz stosunkowo duża trwałość kompleksu wskazują na bezbiegunowe wiązanie podstawników oraz budowę powłoki elektronowej jonu centralnego identyczną z powłoką kryptonu. W związku z tym należałoby przyjąć występowanie grupy NO na +1 stopniu utlenienia i jonu centralnego Mn^{II} . Ujęcie takie zgadza się również z badaniami Hieberta i Nasta [Z. Naturforsch., 2b, 321 (1947)] którzy na podstawie opracowanej przez siebie metody otrzymywania niektórych nitrozyłków typu nitroprusydku stwierdzili obecność NO^+ w $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Przypuszcza się zatem, że grupa NO^+ jest tak silnie związana z jonem centralnym, że nie ulega wymianie i zarazem przebudowie elektronowej, jaką spowodowałaby redukcja. Z podobnych względów przypuszcza się, że w $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]$ grupa NO występuje na -1 stopniu utlenienia oraz Co na +3 stopniu utlenienia.

NFCh-113

Wpływ stężenia chlorku sodowego na korozję cynku

The Influence of Sodium Chloride Concentration on Zinc Corrosion

J. ŚĘDZIMIR, M. GMYTRYK

Katedra Chemii Fizycznej i Elektrochemii Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badano korozję cynku (99,99%) w napowietrzanej wodzie destylowanej oraz roztworach o zawartości 30, 90, 200 g NaCl/l. Czasy korozji wynosiły 20 do 320 min., temp. 25°C. Korodujący metal oznaczono polarograficznie. Znalezione empiryczne równania określające szybkość korozji w różnych roztworach, stąd zaś obliczono wielkości prądów korozyjnych. Dane te oraz obliczenia oparte na równaniu Tafela dowodzą, że udział depolaryzacji wodorowej w rozpatrywanym procesie jest znikomy.

Podano hipotetyczny przebieg krzywych polaryzacyjnych. Pozwala to wyjaśnić wpływ stężenia NaCl oraz czasu na szybkość korozji.

Zdaniem autorów mikroogniwa korozyjne w badanym układzie pracują poniżej granicznego prądu tlenowego.

NFCh-114

Badania fizykochemicznych własności produktów kalcynacji bajerytu i bemitu

Studies on Physicochemical Properties of the Calcination Products of Bayerite and Boehmite

A. SĘDZIMIROWA

Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

W ostatnich latach stwierdzono występowanie nieznanych dawniej odmian tlenku glinu otrzymywanych podczas prażenia wodorotlenków glinu. Rozróżnianie tych odmian było oparte na proszkowych diagramach rentgenowskich. Celem niniejszej pracy było stwierdzenie, czy różnicom w wyglądzie diagramów rentgenowskich odpowiadają określone różnice we własnościach fizykochemicznych badanych preparatów.

Jako materiały wyjściowe posłużyły 3 różne wodorotlenki glinu (bajeryt i bemit), które poddawano kalcynacji w temp. od 500—1200° przez różne okresy czasu. Otrzymane próbki badano rentgenograficznie oraz oznaczano ich straty ciężaru przez prażenie, ciężar właściwy szybkość rozpuszczania w HCl i NaOH, zdolność adsorpcyjną względem pary wodnej oraz powierzchnię właściwą. Na podstawie otrzymanych wyników doświadczalnych stwierdzono, że pomiędzy odmianami niskotemperaturowymi γ i δ oraz odmianami wysokotemperaturowymi Θ i K oraz pomiędzy tymi ostatnimi a odmianą trwałą α występują określone różnice w własnościach fizykochemicznych.

NFCh-115

Reakcje gorących atomów ^{76}As

Reactions of the Hot Atoms ^{76}As

K. E. SIEKIERSKA, A. SOKOŁOWSKA, I. G. CAMPBELL

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Zbadano reakcje gorących atomów ^{76}As powstających w wyniku aktywacji (n, γ) w układach: trójfenyloarsina krystaliczna, trójfenyloarsina w benzenie i AsCl_3 w benzenie. Posługując się metodą chromatograficzną zbadano rozkład aktywności pomiędzy poszczególnymi produktami reakcji. Stwierdzono, że rozkład ten jest inny dla każdego układu. Wyniki te pozwoliły określić udział mechanizmu zderzeń gorących i mechanizmu rodnikowego w badanych układach. Stwierdzono także wpływ radiolizy na retencję aktywności w postaci trójfenyloarsiny.

NFCh-116

Ekstrakcja niektórych kationów z roztworów HClO_4

Extraction of Some Cations from HClO_4 Solutions

S. SIEKIERSKI, R. GWÓZDZ

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Zr, Th, Pu^{IV} , Ce^{III} , Pu^{III} , Pm i Y są ekstrahowane przez trójbutylofosforan z roztworów HClO_4 . Współczynniki podziału osiągają bardzo wysokie wartości w przypadku stężonych roztworów kwasu nadchlorowego, ponieważ w tych warunkach współczynniki aktywności ekstrahowanych soli są bardzo duże. Ekstrakcja rośnie ze wzrostem promienia jonowego kationu, ponieważ ze wzrostem promienia maleje energia hydratacji.

NFCh-117

Zjawiska elektrobalistyczne w zastosowaniu do badań półprzewodników jako katalizatorów

Electroballistic Phenomena Applied for Investigating Semiconductors as Catalysts

Z. SOKALSKI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej, Gliwice

Zjawiska elektrobalistyczne znane w literaturze jako wyniki doświadczeń prac uczonych polskich (Malarowski) oraz innych (Christiansen) dotyczyły wyłącznie makrobalistyki rozpylonej wody czystej oraz wody z zawartością bardzo małych ilości elektrolitów. Nie stosowano dotychczas zjawisk elektrobalistycznych do określania własności ciał stałych w postaci proszków. Z rozważań teoretycznych wynika, że półprzewodniki w postaci proszków, a zwłaszcza półprzewodniki nadmiarowe o budowie jonowej, będą wykazywać efekty elektrobalistyczne. Należało zatem opracować odpowiednią aparaturę do pomiarów efektów elektrobalistycznych układów: proszek półprzewodnika — gaz.

Opracowano odpowiednią aparaturę, za pomocą której mierzono efekty elektrobalistyczne. Pomiar polegał na przepływie proszku z jednego naczynia przez kapilarę do naczynia odbiorczego. W obydwu naczyniach znajdowały się elektrody z odpowiedniego metalu, do którego elektrony przewodnictwa półprzewodników wykazują pewne powinowactwo. W czasie przepływu odpowiedniego gazu przez filtr spiekowy, na którym spoczywa proszek, na końcach kapilary wytwarza się różnica potencjałów dochodząca w zależności od rodzaju użytych gazów i rodzaju półprzewodnika do kilku tysięcy woltów. Doświadczenia przeprowadzono z ZnO i Cr_2O_3 . Stosowano gazy H_2 i O_2 .

Stwierdzono, że efekty elektrobalistyczne zależą od ciśnienia gazu, przy którym odbywa się przepływ proszku przez kapilarę. Aparaturę dostosowano do fizycznych własności proszków, dla których fizyka proszków wyróżnia 3 typy: proszki płynące, lepiałe i drgające.

NFCh-118

O niektórych związkach matematycznych nuklidów we we współrzędnych biegunowych

On Some Mathematical Relationships of Nuclides in Polar Coordinates

Z. SOKALSKI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej, Gliwice

Dla nuklidów trwałych podanych przez Gostkowskiego we współrzędnych biegunowych opracowano konstrukcyjny sposób wyznaczania charakterystycznych punktów będących ogniskami dwóch elips: elipsy dużej i małej o wspólnym środku $Z = 53$ (gdzie Z jest liczbą atomową).

Ognisko dużej elipsy lokalizuje nuklidy $^{287}_{106}\text{X}$ (nieznany dotychczas nuklid) oraz ^2_1D . Ogniska elipsy małej przesunięte są ku środkowi elips o 8 liczb atomowych. Zatem ogniska małej elipsy mieszczą się na okręgach o liczbach atomowych $Z = 98$ oraz $Z = 9$. Okrąg symetrii przechodzi przez nuklid o liczbie atomowej $Z = 53$. Najbardziej charakterystycznym punktem nuklidów w układzie współrzędnych biegunowych jest ognisko elipsy dużej $^{287}_{106}\text{X}$.

Korzystając z prostej relacji układu we współrzędnych biegunowych, dla którego położenia nuklidu określone kątem nachylenia T promienia wodzącego względem dodatniego kierunku osi x $T = (A/Z) \cdot k$, wykreślono z punktu $^{287}_{106}\text{X}$ pęk prostych. Na każdej z prostych leżące nuklidy wykazują w układzie współrzędnych pewne prawidłowości: $(A/Z) = \varphi(Z)$. Nuklidy leżące na odpowiednich prostych tworzą krzywe dwóch rodzin krzywych.

Krzywe pierwszej rodziny ze wzrostem liczby Z dążą do osiągnięcia maksymalnej wartości $[A/Z]_{\max}$. Dla drugiej rodziny krzywych punktem charakterystycznym jest nuklid o liczbie atomowej $Z = 1$. Podano interpretacje obydwu rodzin krzywych.

Dla zakresu każdej krzywej objętej punktami, dla których obliczono (A/Z) , ogólne równanie ma postać:

$$\frac{A_1}{Z_1} = \left[\frac{A}{Z} \right]_{\max} \{1 - e^{-(aZ_1 + b)}\}$$

gdzie a i b są wielkościami stałymi.

Wyrażenie:

$$\frac{\frac{A_1}{Z_1}}{\left[\frac{A}{Z} \right]_{\max}} = \sigma$$

oznacza stopień nasycenia nuklidu danej krzywej neutronami.

Wyrażenie:

$$\frac{\left[\frac{A}{Z} \right]_{\max} - \frac{A_1}{Z_1}}{\left[\frac{A}{Z} \right]_{\max}} = (1 - \sigma) = [S]_n$$

oznacza stopień nienasycenia nuklidu danej krzywej neutronami.

Wielkość a występująca w wykładniku potęgowym jest zatem stałą nienasyce-
nia. Wyznacza się ją z równania:

$$\log \frac{\left[\frac{A}{Z}\right]_{\max}}{\left[\frac{A}{Z}\right]_{\max} - \frac{A_1}{Z_1}} = a = \operatorname{tg} \alpha$$

Stwierdzono, że stała nienasyceń dla pierwszej rodziny krzywych jest w za-
kresie liczb atomowych od 30—80 wielkością stałą.

Stąd:

$$A_1 = Z_1 \left[\frac{A}{Z}\right]_{\max} \{1 - e^{-(aZ_1+b)}\}$$

NFCh-119

Elektronowo-mikroskopowe badania nośników typu krzemionek do sporządzania katalizatorów

Electron Microscope Studies on Silica-Type Carriers for Catalysts Preparation

Z. SOKALSKI, A. CHMIELEWSKA

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej, Gliwice

Przedmiotem badań były ziemie krzemionkowe o nazwie petrograficznej krze-
mionki opalonej pochodzącej ze złóż rejonu sandomierskiego (województwo kie-
leckie).

W celu scharakteryzowania ziem krzemionkowych pochodzących z pokładów re-
jonu sandomierskiego (województwo kieleckie) przeprowadzono badania elektr-
nowo-mikroskopowe preparatów otrzymanych na zasadzie tych ziem. Charaktery-
styka obejmuje również badania zmian, jakie odbywają się pod wpływem słabych
zasad w środowiskach wodnych preparatów nie prażonych oraz prażonych. Makro-
skopowa budowa preparatu w mikroskopie elektronowym przedstawia się w po-
staci utworów, w skład których wchodzi krysztalki SiO_2 . Krystality lub ich sku-
pienia zawierają osady, które pod wpływem wody, a zwłaszcza wodorotlenku amo-
nu, ulegają rozmyciu (peptyzacji), uwalniając w ten sposób subtelnych rozmiarów
krysztalki. W przypadku działania na preparat NH_4OH pojawia się na błonce pre-
paratu mozaika o charakterystycznym obrazie silikażelu. Próbkę ziem krzemion-
kowych prażono w temp. 800°C , w ciągu 1 godz. Preparaty na zasadzie ziem pra-
żonych pod działaniem wody zachowują ostrość konturów, pod wpływem zaś NH_4OH
pojawienie się typowej „mozaiki” silikażelu zachodzi w mniejszym stopniu niż
w przypadku działania NH_4OH na ziemie nieprażone. Fakty te dowodzą o zaham-
owaniu procesu peptyzacji ziem krzemionkowych pod działaniem amoniaku.

Porównano badania ziem krzemionkowych z ziemiami okrzemkowymi (diatomee),
które odznaczają się słabszymi zdolnościami peptyzacji, zachowując ostrość kontu-
rów budowy biologicznej. Na drodze prażenia nośników typu ziem krzemionko-

wych, które w środowiskach zachowują ostrość konturów, zbliżamy je zatem własnościami do ziem krzemkowych.

Równolegle do badań elektronowo-mikroskopowych prowadzono badania rentgenograficzne oraz badania sedymentacyjne mające na celu wykazanie i określenie zdolności spiekania nośników.

NFCh-120

Potencjał elektrokinetyczny nośników typu krzemionek

Electrokinetic Potential of Silica-Type Carriers

Z. SOKALSKI, Z. DZIEWIĘCKI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Potencjał elektrokinetyczny nośników oraz ziem krzemionkowych jako surowca do sporządzania nośników oznaczono na zasadzie pomiarów elektroosmotycznych. Do pomiarów stosowano aparat Glixellego zmodyfikowany przez autorów.

Stwierdzono, że własności elektrokapilarne ziem krzemionkowych z miejscowości Piotrowice są zdecydowanie różne od ziem krzemionkowych z terenów Lasu Czyżewskiego. Potencjał ξ ziem krzemionkowych z Lasu Czyżewskiego ma wartości 0 lub bliskie 0, przy czym w zakresie tych małych wartości liczbowych jest on niepowtarzalny dla danej próbki ziemi. Dla ziem krzemionkowych ze złóż Piotrowice wartości ξ są znacznie większe i łatwo powtarzalne. Stwierdzono, że różnice we własnościach obydwu złóż związane są z hydrofobową i hydrofilową charakterystyką badanych ziem krzemionkowych.

NFCh-121

O niejednorodności powierzchni katalizatorów żelaznych do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha

On the Surface Heterogeneity of Iron - Catalysts for Fischer-Tropsch Hydrocarbons Synthesis

Z. SOKALSKI, J. KRAMARZ

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Na podstawie badań kinetyki adsorpcji dla indywidualnych reagentów, prowadzonych w temperaturze 193° dla 8 katalizatorów o różnej aktywności katalitycznej, stwierdzono, że izotermy adsorpcji są typu $g = a \cdot t^{1/n}$, co odpowiada eksponencjalnej funkcji rozdziału miejsc czynnych według energii aktywacji adsorpcji typu

$$\rho(E) = H \cdot e^{\alpha E} \quad (1)$$

Wielkości H , α są dla danego katalizatora stałe i odnoszą się do adsorpcji indywidualnych reagentów.

Dla adsorpcji reagentów w mieszaninie podano na podstawie rozważań teoretycznych równanie: $\alpha_a, \beta_a = a_a$ gdzie

$$\alpha_a = \frac{\alpha_{CO}^a \cdot \alpha_{H_2}}{\alpha_{CO_2}} \quad (2)$$

przy czym wielkości α z odpowiednim indeksem określone w równaniu (2) są wartościami liczbowymi wynikającymi z równania (1) dla odpowiednich czystych reagentów.

W dalszym ciągu

$$a_a = \frac{C_{O_2}}{C_{CO}^a \cdot C_{H_2}}$$

gdzie wielkości C z odpowiednimi indeksami są czynnymi stężeniami powierzchniowymi zaadsorbowanymi z mieszaniny reagentów.

Współczynnik β_a odpowiedzialny jest za niejednorodność powierzchni katalizatorów.

Ponieważ z definicji na a_a wynika, że: $a_a = \lambda' \cdot W$, gdzie W jest wydajnością reakcji katalitycznej, a λ' współczynnikiem proporcjonalności, przeto $\alpha_a \cdot \beta_a = \lambda'^2 \cdot W$.

Na podstawie wyliczonych wartości doświadczalnych α_a dla 8 katalizatorów i reagentów CO, H_2, CO_2 , oraz na podstawie danych doświadczalnych dotyczących wydajności procesu Fischera-Tropscha podano w układzie współrzędnych zależność wydajności od wielkości α_a . Stwierdzono nieciągłość funkcji, rezultatem czego są dwie krzywe tego samego typu. Na podstawie otrzymanych krzywych wysunięto przypuszczenie, że nieciągłość funkcji jest rezultatem polimeryzacji rodników metylenowych — (CH_2) — odbywającej się w dwóch ciągach polimeryzacyjnych, a różniących się stopniem polimeryzacji S_p .

gdzie:

$$S_p = \frac{\text{ogólna szybkość polimeryzacji}}{\text{szybkość zakończenia łańcucha}}$$

Celem potwierdzenia tych przypuszczeń sporządzono wykres ilustrujący zależność wydajności węglowodorów ciężkich, tzn. parafiny + kogazyny od wielkości α_a . Otrzymano dwie krzywe, przy czym dla tych samych wartości liczbowych α_a krzywe względem siebie przesunięte są o odpowiedni zakres stopnia polimeryzacji ΔS_p .

NFCh-122

Defekty Schottky'ego w procesie odsiarczania gazów syntezowych

Schottky - Defects in Desulphurization of Chemical Gases

Z. SOKALSKI, W. KRAMARZ

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice i Zakład Naukowo-Badawczy, Oświęcim

Zastosowano teorię pirotyków dla charakterystyki mas wiążących do odsiarczania gazu wodnego jako surowca dla wielu syntez organicznych. Charakterystykę badano w przepływie gazu wodnego, przy czym kontrolę odsiarczania gazu od strony teoretycznej oparto o równanie Wagnera, określające przy innych stałych wielkościach równania związek pomiędzy stałą szybkości procesu odsiarczania a stężeniem siarki w gazie po wyjściu z reaktora.

Na podstawie analizy matematycznej równań kinetycznych procesu odsiarczania podano sposób wyliczenia względnych stężeń defektów swobodnych Schottky'ego stanowiących rdzenie dla powstawania pirotytów. Podano krzywe doświadczalne dotyczące charakterystyki mas wiążących w procesie odsiarczania gazów, na podstawie których wyliczono względne stężenie defektów Schottky'ego w zależności od temperatury procesu odsiarczania. Podano interpretację zależności stężeń swobodnych defektów Schottky'ego od temperatury. Sporządzone wykresy w układzie współrzędnych $\log k_2 - \frac{1}{T}$. Dla wszystkich mas wiążących w głównym okresie odsiarczania gazu przedstawiają się one jako proste, których tangensy kątów nachylenia z ujemnym kierunkiem osi X wyrażają energię aktywacji procesu odsiarczania gazu.

Dla porównywalnych stężeń defektów swobodnych Schottky'ego energia aktywacji procesu odsiarczania maleje ze wzrostem powierzchni właściwej. Podano interpretację tej korelacji.

NFCh-123

Kinetyczny obszar koagulacji zawiesiny nośników

Kinetic Area of Coagulation of Carriers Suspension

Z. SOKALSKI, J. NOWOTNY

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

W celu uzyskania odpowiednio dużego zakresu własności fizykochemicznych nośników podano sposób modyfikacji ich powierzchni na drodze termicznej obróbki w środowisku wodnym w autoklawie. Zwiększono w ten sposób znacznie zakres zdolności koagulacji pod wpływem $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ jako koagulatora. Dzięki temu można było określić obszar kinetyczny koagulacji wg równania podanego przez Sokalskiego i Szotę, w którym stała szybkości procesu jest wielkością stałą. Dla obszaru kinetycznego rozpatrzono od strony teoretycznej 2 kryteria: 1) gdy proste w układzie jednologicarytmicznym $\log y = f(x)$ wychodzą z początku układu; 2) gdy proste w układzie jednologicarytmicznym nie wychodzą z początku układu.

Stwierdzono doświadczalnie występowanie dwóch obszarów kinetycznych o podanych kryteriach, uwarunkowanych antagonizmem jonów biorących udział w adsorpcji. Najczęściej mamy do czynienia z obszarem, do którego stosuje się kryterium 2).

NFCh-124

Fizykochemiczne badania nośników katalizatorów typu krzemionek

Physicochemical Studies of Silica-Type Catalyst Carriers

Z. SOKALSKI, P. SZOTA

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Na zasadzie rozważań teoretycznych i doświadczeń podano równanie kinetyki koagulacji zawiesiny nośników w środowiskach zawierających bardzo małe ilości $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ jako koagulatora. W oparciu o kinetykę koagulacji zawiesiny nośników

sporządzonych na zasadzie ziem krzemionkowych badano ich fizykochemiczną charakterystykę. W celu kontroli porównywalności krzywych doświadczalnych, opisanych równaniem kinetyki koagulacji, określono dolną i górną granicę obszaru kinetycznego, dla którego stała szybkości procesu koagulacji, uwarunkowana szybkością adsorpcji jonów, ma wartość stałą.

Wykonano pomiary kinetyczne dla ziem krzemionkowych oraz nośników sporządzonych na zasadzie tych ziem. Badano nośniki modyfikowane termicznie. Stwierdzono, że przebieg krzywych zależy w znacznym stopniu od małych zawartości substancji ilastych występujących w złożu ziem krzemionkowych jako zanieczyszczenia. Substancje ilaste są czynnikiem sprzyjającym spiekaniu się ziem lub spiekaniu nośników.

Na zasadzie wielu pomiarów stwierdzono, że krzywe kinetyki mogą występować w odpowiednich obszarach charakterystycznych dla własności nośników. Obszary te można podzielić na obszary: 1) silnego spiekania, 2) pośredni, 3) silnej dehydratacji nośników. Najkorzystniejsze własności do osadzania masy kontaktowej na nośniku ma obszar pośredni.

NFCh-125

Wiązanie chemiczne w wodorkach lantanowców

Chemical Bond in Hydrides of the Lanthanides

B. STALIŃSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Wyniki własnych badań własności magnetycznych i elektrycznych układów lantan — wodór i cer — wodór omówiono w oparciu o istniejące poglądy na istotę wiązania chemicznego w wodorkach lantanowców.

Diamagnetyzm LaH_3 , własności półprzewodnikowe faz wodorkowych lantanu i ceru stanowią bezpośrednie dowody charakteru przejściowego wodorków ziem rzadkich. Niezmiennosc momentów magnetycznych atomów metalicznych u wszystkich zbadanych preparatów z układu cer-wodór wskazuje jednoznacznie na to, że elektrony f nie biorą udziału w wytworzeniu wiązań metal-wodór. Wytworzenie jonów H^- w sieciach metali ziem rzadkich nastąpić może wyłącznie kosztem elektronów z pasma przewodnictwa. Tym tłumaczy się fakt, że YbH_2 jest składem maksymalnym wodorku tworzonego przez iterb, który ma tylko 2 elektrony na atom w pasmie przewodnictwa.

NFCh-126

Kalorymetryczne badania przemiany strukturalnej wodorku tytanu

Calorimetric Investigation of the Structural Transition in Titanium Hydride

B. STALIŃSKI, Z. BIEGAŃSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Opisano kriostat z półmikro-kalorymetrem adiabatycznym do pomiarów ciepła właściwych ciał stałych w zakresie od temperatur wodorowych do temp. $+100^\circ\text{C}$. Dla potwierdzenia odkrytej poprzednio na drodze badań magnetycznych przez Trze-

biatowskiego i Stalińskiego przemiany wodorku tytanu w temp. pokojowej przeprowadzono pomiary ciepła właściwych tej substancji w podanym wyżej zakresie temperatur.

NFCh-127

Ciekły amoniakat rodanku amonu jako rozpuszczalnik

Liquid Ammoniakate of Ammonium Thiocyanate as a Solvent

A. STASIEWICZ

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Ponieważ wiele soli w ciekłym amoniakacie rodanku amonu ulega przekształceniu w rodanki, zbadano systematycznie rozpuszczalność kilkunastu rodanków. Okazało się, że podczas rozpuszczania rodanków metali w ciekłym amoniakacie rodanku amonu tworzą się rodanki kompleksowe lub podwójne.

W toku pracy stwierdzono pewne anomalie. Roztwory ciekłego amoniakatu rodanku amonu zawierające $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ pienią się bardzo silnie. $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ zadany ciekłym $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ przekształca się w fioletowe połączenie, stosunkowo trudno rozpuszczalne, o wzorze empirycznym $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{NH}_3$, w roztworze zaś pojawia się brunatnoczerwony kompleks niklu o nie zidentyfikowanym składzie. Po odparowaniu roztworu zawierającego ten kompleks wytrącają się fioletowe kryształy o wzorze $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{NH}_3$, które rozpuszczone ponownie w $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ tworzą roztwory fioletowe.

NFCh-128

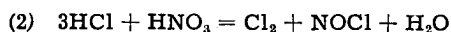
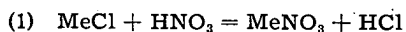
Kinetyka reakcji utleniania kwasu solnego kwasem azotowym

The Kinetics Reaction of Oxidation of Hydrochloric Acid by Nitric Acid

J. STRASZKO

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Szczecin

Utlenianie chlorków kwasem azotowym można przedstawić równaniami schematycznymi:



Podanie równań kinetycznych opisujących jego przebieg musiało być poprzedzone badaniem reakcji (2), a następnie zbadaniem przebiegu obu reakcji jednocześnie.

Doświadczenia prowadzono w stałej temperaturze tak, aby zapewnić praktyczne całkowite usunięcie ze środowiska reakcji NOCl i Cl_2 oraz szybki i dokładny pomiar stężeń substratów i produktów reakcji.

Szybkość utleniania kwasu solnego kwasem azotowym można przedstawić równaniem:

$$-dc/dt = k \cdot C_{\text{HNO}_3}^{n_1} \cdot C_{\text{HCl}}^{n_2} \quad (1)$$

Po wstawieniu obliczonych na podstawie danych doświadczalnych wartości n_1 i n_2 do równ. (1) przyjmuje ono postać:

$$-dc/dt = k \cdot C_{\text{HNO}_3}^3 \cdot C_{\text{HCl}} \quad (2)$$

Obliczona wartość stałej szybkości reakcji utleniania HCl kwasem azotowym w temp. 20,8°C $k = 5,30 \cdot 10^{-6}$, $l^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$.

Poniżej zestawiono wyniki obliczone i znalezione po podanym czasie biegu reakcji w temp. 20,8° przy objętości roztworu w generatorze wynoszącej 115 ml.

po czasie w min biegu reakcji	10	20	35	45	70	90
$\frac{\text{liczba moli Cl}_2}{\text{min}} \cdot 10^4$ obliczona	18,3	14,1	10,5	8,85	6,4	4,7
$\frac{\text{liczba moli Cl}_2}{\text{min}} \cdot 10^4$ oznaczona doświadczenie	18,3	14,2	10,4	8,8	6,7	4,6

NFCh-129

Nowa metoda otrzymywania radionuklidów ^{113m}In oraz ^{125}Sb bez nośników

A New Method for the Preparation of Indium-113m and Antimony-125 Radionuclides without Carriers

I. STROŃSKI, W. N. RYBAKOW

Zakład II Instytutu Badań Jądrowych PAN, Kraków-Bronowice
Laboratorium Zagadnień Jądrowych Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych,
Dubna (ZSRR)

Zwróciliśmy poprzednio (*Roczniki Chem.*, w druku) uwagę na możliwość rozdzielania indu, antymonu i cyny na anionie ASD-2.

Podczas naswietlania naturalnej cyny w strumieniu neutronów termicznych na skutek reakcji (n, γ) powstają izotopy promieniotwórcze ^{113}Sn , które w procesie wychwytu K przechodzą w izotop ^{113m}In oraz ^{125}Sn , który — emitując cząstkę β^- — tworzy izotop ^{125}Sb .

Sn^{IV} , S oraz In^{III} adsorbują się z 3 n roztworów HCl na silnie zasadowych anionach w postaci anionów, które można wmyć 3 n HCl (Sb i In) oraz 2 n HClO_4 (Sn). Stosowano kolumnę o średn. 2 mm i wysokości 100 mm, napełnioną anionitem ASD-2, o wielkości cząstek rzędu 30 μ . Do kolumny wprowadzono roztwór

aktywnej Sn^{IV} z minimalnym dodatkiem Br_2 , o stężeniu 2,3 mg/ml i aktywności właściwej rzędu 10^{-4} C.

Wymywając kolumnę (z szybkością $0,03 \text{ ml} \times 0,03 \text{ cm}^{-2} \times \text{min}^{-1}$) 3 n HCl otrzymano dwa maksima aktywności promieniotwórczej. Pierwsze maksimum aktywności wykazało obecność ^{125}Sb , co stwierdzono pomiarami na γ -spektrometrze, drugie zaś — obecność ^{113m}In , o czym przekonano się, oznaczając czas półtrwania oraz zdejmując widmo promieniowania γ .

Metoda pozwala na otrzymywanie ^{113m}In i ^{125}Sb bez nośników i może służyć jako laboratoryjny generator ^{113m}In . W tym przypadku, wymywając ^{125}Sb oraz ^{113m}In , cynę pozostawia się w kolumnie jonowymiennej, a po upływie doby można ponownie wymywać ^{113m}In , na skutek dojścia do równowagi promieniotwórczej pomiędzy ^{113}Sn i ^{113m}In . W ten sposób uzyskuje się źródło ^{113m}In bez nośnika, w radiochemicznie czystej postaci, dostarczające tego radioizotopu wielokrotnie.

NFCh-130

Zastosowanie izotopu ^{36}Cl do badania zjawisk powierzchniowych

Application of ^{36}Cl to the Study of the Surface Phenomena

H. SUGIER

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Zbadano adsorpcję jonów $^{36}\text{Cl}^-$ oraz ich lokalizację na glinie pokrytym błoną pasywną w różnych stadiach korozji. Zastosowano kinetyczną metodę izotopową do badania adsorpcji, wymiany i desorpcji jonów $^{36}\text{Cl}^-$ na Fe_2O_3 , katalizatorze do syntezy acetonu. Zbadano możliwości zastosowania adsorpcji miękkiego promieniowania β przez ciecz w kapilarach adsorbenta do badania struktury powierzchni.

NFCh-131

Przewodnictwo układu $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ przy wysokich stężeniach N_2O_4

The Conductivity of the System $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ with High Concentrations of N_2O_4

A. SWINARSKI, K. KARPIŃSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Zbadano przewodnictwo trójskładnikowego układu $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Układ ten wykazuje nie opisane dotychczas w literaturze gwałtowne zmiany przewodnictwa w obszarze stężeń, w których udział molowy N_2O_4 jest większy niż 10% stężenia molarnego kwasu azotowego bezwodnego jako rozpuszczalnika.

Pierwsze minimum przewodnictwa, wynoszące około 30% wartości początkowej, występuje dla składu: 9,1—9,7 mola HNO_3 , 0,30—0,37 mola H_2O (czyli przy stężeniu 99% HNO_3) na 1 mol N_2O_4 ; drugie minimum o takiej samej wielkości dla składu: 9,3—10,0 moli HNO_3 1—1,22 mola H_2O (czyli przy stężeniu 97% HNO_3 na 1 mol

N_2O_4). Obydwa minima występują powyżej stężenia kwasu azotowego czystego wykazującego najniższe przewodnictwo (96% HNO_3).

Występowanie tych minimów dopiero przy stężeniach powyżej 10% wag. N_2O_4 wskazuje, że należy je przypisać działaniu wody na N_2O_4 , a nie zmianom, jakim ulega autojonizacja kwasu azotowego.

Drugie minimum występujące przy równomolarnych ilościach N_2O_4 i H_2O przypisać można neutralizacji zjonizowanego w kwasie azotowym N_2O_4 do formy kwasów niezdisocjowanych. Natomiast pierwsze minimum występujące przy stosunku 0,3 mola H_2O na 1 mol N_2O_4 nie znajduje w dotychczasowej literaturze wyjaśnienia. Bliższe badania są w toku.

NFCh-132

Oznaczenie liczby koordynacyjnej kompleksów solwatacyjnych w rozpuszczalnikach bezwodnych z równania Jonesa i Dole'a

Determination of Coordination Number of Solvates in Anhydrous Solvents by Means of Jones-Dole's Equation

A. SWINARSKI, E. KOZŁOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Z równania Jonesa i Dole'a:

$$\psi = \frac{\frac{\eta_0}{\eta} - 1}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c} + Dc^{3/2} \quad \text{dla } D = 0$$

oraz

$$\psi'' = \frac{\frac{\eta_0}{\eta} - 1 - A\sqrt{c}}{c} = B + Dc \quad \text{dla } A = 0$$

wyznaczono graficznie funkcję $\psi(\sqrt{c})$ i $\psi''(c)$ dla oznaczeń lepkości elektrolitów i wody w bezwodnym HNO_3 .

Jeżeli ciało rozpuszczone tworzy z rozpuszczalnikiem trwałe solwaty, zmienia się rzeczywiste stężenie roztworu. Każdy mol ciała rozpuszczonego zmniejsza ilość rozpuszczalnika o: $1 - z \cdot m$, gdzie z — liczba moli rozpuszczalnika związana przez 1 mol ciała rozpuszczonego, tzn. liczba koordynacyjna kompleksu solwatacyjnego oraz m — liczba moli ciała rozpuszczonego, na 1 mol rozpuszczalnika. Stężenie molarne badanego roztworu wyrazić więc trzeba nie w odniesieniu do całej objętości rozpuszczalnika, lecz tylko jego części nie związanej:

$$c' = \frac{1000 \cdot m \cdot d}{(1 - z \cdot m) \cdot M_r + m \cdot M_s}$$

gdzie c' — oznacza stężenie w molach na litr wolnego rozpuszczalnika, d — gęstość, M_r , M_s — ciężary cząsteczkowe rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego. Wartość liczbowa z sprowadzająca graficznie funkcję $\psi(\sqrt{c})$ lub $\psi''(c)$ do kształtu prostej

stanowi liczbę koordynacyjną solwatu. Tą drogą oznaczono solwaty: $[\text{NO}_3(\text{HNO}_3)_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{COO}(\text{HNO}_3)] \cdot \text{H}$, $[\text{H}_2\text{O}(\text{HNO}_3)_2]$ dla $z = 1,144$ przy stężeniu powyżej 92,5% HNO_3 $z = 1$ przy 91–88% HNO_3 i $z = 0,86$ przy 83% HNO_3 .

NFCh-133

Ogniwa lokalne na galenie

Local Cells on Galene Surface

Z. SZEGŁOWSKI

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych Inst. Chem. Fiz. PAN, Kraków

W celu wyjaśnienia zachowania się galenowych elektrod proszkowych o różnej konstrukcji badano ogniwa lokalne powstające na powierzchni galeny. Wszystkie badane elektrody proszkowe sporządzone z ziarn galeny wykazują w roztworze KCl wahania potencjału mające charakter oscylacyjny. Dla wyjaśnienia tego zjawiska utworzono z dwóch jednakowych elektrod proszkowych ogniwo, którego prąd mierzono przy chwilowym zwieraniu galwanometrem.

Mierzono również metodą Kamieńskiego rozkład potencjałów na wypolerowanej powierzchni galeny, uzyskując „mapę” potencjałów z występującymi na niej polami dodatnimi. Z drugiej strony opracowano sposób wywoływania barwnych plam w miejscach anodowych galeny. Pokrywają się one z dodatnimi polami na mapie. Doświadczenia te wykazują istnienie na powierzchni galeny miejsc, których różnice potencjałów wahają się od -50 do -300 mV względem 1/100 n el. kalomelowej.

NFCh-134

Badania nad selektywnością odwodorniającego działania kontaktów miedziowych

Studies on the Selectivity of the Dehydrogenating Action of Copper Catalysts

J. SZNAJDER

Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa

Badano selektywność działania i aktywność katalityczną kontaktów miedziowych, otrzymanych różnymi metodami, na przykładzie reakcji odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu. Badania objęły przede wszystkim kontakty typu Raneya przygotowane przez wytrawienie stopów Cu-Al o różnych składach i strukturze krystalograficznej. Stwierdzono, że pewne z tych kontaktów wykazują zjawisko mutacji — kontakty takie na skutek regeneracji utleniająco-redukującej wykazują pogorszenie selektywności wskutek zmiany kierunku działania kontaktu (przewaga ubocznej reakcji dehydratacji nad reakcją odwodornienia). W oparciu o badania rentgenograficzne podano próbę wyjaśnienia tego faktu. Zbadano wpływ temperatury, obciążenia i stopnia wyzyskania ziarna na selektywność działania

kontaktu. Porównawczo zbadano szereg innych kontaktów miedzianych: kontakty przygotowane z miedzi elektrolitycznej, kontakty z soli mieszanych Cu-Ca i inne. Podano zestawienie obejmujące własności fizykochemiczne badanych kontaktów oraz charakterystykę ich działania.

NFCh-135

Oznaczanie szybkości sedimentacji metodą turbidymetrii fotoelektrycznej

Sedimentation Velocity Determination by Photoelectric Turbidimetry

A. G. SZPERL

Zakład Chemii Fizycznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano fotoelektryczną metodę turbidymetrii frakcyjnej, pozwalającą na szybki, graficzny sposób porównawczej oceny sedimentacji różnych zawiesin (ziem, gleb, proszków itp.).

Specjalnie skonstruowana aparatura (fotoelektryczny turbidymetr frakcyjny) pozwala na automatyczne, ciągłe rejestrowanie procesu sedimentacji równocześnie w kilku warstwach kolumny sedimentacyjnej.

Opracowana metoda pozwala na porównanie badanych zawiesin pod względem rozmieszczenia i przemieszczania ziaren różnej wielkości wewnątrz układu sedimentującego. Za pomocą opisowej interpretacji krzywych, zarejestrowanych równocześnie dla szeregu warstw układu sedimentującego, dokonuje się porównawczej oceny badanych układów.

NFCh-136

Metoda frakcjonowania sedimentacyjnego

The Fractional Sedimentation Method

A. G. SZPERL

Zakład Chemii Fizycznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano prostą metodę frakcjonowania sedimentacyjnego, opartą na oddzieleniu w łatwy sposób w specjalnym aparacie poszczególnych frakcji układu sedimentującego.

Dla oznaczenia masy zawiesiny frakcji oddziela się ją od ośrodka sedimentacji za pomocą odwirowania i suszenia.

W celu porównywania i interpretowania wyników badań frakcjonowania sedimentacyjnego wprowadzono pewną wartość liczbową, nazwaną „liczbą rozmieszczenia ziaren”, wyrażoną wzorem:

$$d_r = \frac{mf \cdot Vu \cdot 100}{mu \cdot Vf},$$

gdzie:

- dt — liczba rozmieszczenia ziaren
- m_f — masa zawiesiny danej frakcji
- m_u — masa zawiesiny całego układu sedimentującego
- V_f — objętość danej frakcji
- V_u — objętość całego układu sedimentującego.

Liczba rozmieszczenia ziaren pozwala ilościowo porównywać badane substancje, znajdujące się w danym czasie we wszystkich kolejnych frakcjach układu, z uwzględnieniem objętości frakcji — a także porównywać badane substancje, znajdujące się w takiej samej lub w dowolnej innej frakcji, w danym czasie.

NFCh-137

Badania układu $Pb^{4+} - Cl^-$

Investigations of the System $Pb^{4+} - Cl^-$

J. SZYCHLIŃSKI, E. LATOWSKA, B. LENARCIK

Katedra Chemii Fizycznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

Układy zawierające $Pb(IV)$ obok jonów chlorkowych należą do nietrwałych ze względu na przeciwstawny charakter oksydacyjno-redukcyjny wymienionych składników oraz na słabo wyrażone własności zasadowe ołowiu na tym stopniu utlenienia. Komplikuje to badania, toteż dotychczas nie wyjaśniono jeszcze wielu zagadnień dotyczących takich układów. Na tym miejscu przedsięwzięto próbę posłużenia się metodyką termochemiczną i elektrochemiczną (a także refraktometrią) do naświetlenia niektórych z tych zagadnień.

Entalpię reakcji mierzono kalorymetrycznie. Jako cieczy kalorymetrycznej używano jednego z roztworów reagujących. Stosowano mieszanie mechaniczne. Przy wartości wodnej kalorymetru w granicach 170—380 i przyrostach temperatury w granicach od 0,2 do 3° odchylenia wyników pomiarowych od wartości średniej nie przekraczały $\pm 5\%$.

Do badań ruchu $Pb(IV)$ w stężonym kwasie solnym pod wpływem pola elektrycznego posługiwano się aparatem przeponowym, w którym przestrzenie elektrodowe rozdzielone są częścią środkową; przepony wykonano z filtrów szklanych G4. Po napełnieniu części środkowej roztworem badanym, a części elektrodowych — kwasem solnym nasyconym chlorem, przykładano do elektrod platynowych stałe napięcie rzędu 10 V/1 cm i po pewnym czasie analitycznie badano rozmieszczenie ołowiu. Wykonano również odpowiednie „ślepe próby” z ołowiem dwuwartościowym oraz bez przyłożenia napięcia (dyfuzja).

Pomiary refraktometryczne (w temp. 10 i 20°) stosowano do roztworów połączeń $Pb(IV)$ w kwasie solnym. Używano refraktometru zanurzeniowego o dokładności $\pm 5 \cdot 10^{-5}$, z lampą sodową i termostatem.

Entalpię reakcji mierzono dla procesów hydrolizy stałego chloroołowianu amonowego oraz ciekłego $PbCl_4$ wodą i roztworem NaOH. Na podstawie rozważań termochemicznych wyciągnięto szereg wniosków co do charakteru procesów powstawania połączeń $Pb(IV)$ z chlorem, ich wzajemnego przekształcania się i hydrolizy; obliczono też energię wiązania $Pb-Cl$ w czterochlorku ołowiu.

Stwierdzono, że pod wpływem pola elektrycznego $Pb(IV)$ w stęż. kwasie solnym wędruje w głównej części ku anodzie, co dowodzi, że jest on zawarty w anionie typu $PbCl_n^{(n-4)-}$. Zbadano wpływ stężenia kwasu solnego na przebieg tego procesu.

Stwierdzono odchylenia od współczynnika załamania światła wartości addytywnych dla układów $PbCl_4-HCl_{aq}$. Wyciągnięto wnioski o powstawaniu połączeń kompleksowych. Obliczono refrakcję molową $PbCl_4$ i refrakcję wiązania $Pb-Cl$.

NFCh-138

Niektóre problemy chemii plutonu w środowisku organicznym

Some Problems of the Plutonium Chemistry in Organic Medium

M. TAUBE

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

W mechanizmie przejścia związku plutonu z fazy wodnej do rozpuszczalnika organicznego odgrywa niewątpliwą rolę moment dipolowy zarówno kompleksu plutonu jak i cząsteczek tworzących środowisko organiczne. Wpływ tego czynnika można badać dobierając odpowiednie polarne i niepolarne związki plutonu i odpowiednie rozpuszczalniki organiczne, których cząsteczki są w różnym stopniu polarne.

Autor ekstrahował kompleksy czterowartościowego plutonu z trójbutylofosforanem (TBP) i dwubutylofosforanem (DBP), tiofenoilotrójfluoroacetonem (TTA), azotanem czterobutyloamonowym (TBAN) — do rozcieńczalników organicznych polarnych (np. chloroform) i niepolarnych (czterochlorek węgla, benzen) i innych oraz do ich dwuskładnikowych mieszanin o zmiennym składzie.

Wyniki potwierdziły oczekiwania a prócz tego stwierdzono występowanie maksimum ekstrakcji do mieszaniny $CHCl_3 - C_6H_6$. Autor sugeruje, że jest to związane z indukowanym momentem dipolowym benzenu, którego elektrony są dostatecznie labilne dla tego rodzaju efektu.

NFCh-139

Termodynamiczne własności ciekłego układu In—Sb

Thermodynamic Properties of the Liquid System In—Sb

J. TERPIŁOWSKI

Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Zastosowano metodę pomiarów SEM do charakterystyki termodynamicznej ciekłego układu In—Sb. Na podstawie wyników pomiarów dla 9 ciekłych roztworów o zawartości 10—90% atomowych indu w przedziale 450—680° wyznaczono aktywności i współczynniki aktywności oraz zmiany cząsteczkowych molowych wielko-

ści termodynamicznych składników i wartości zmian funkcji termodynamicznych w procesie mieszania.

Stwierdzono, że wzajemne oddziaływanie składników w ciekłym układzie In-Sb jest znaczne. Aktywności składników wskazują na ujemne odchylenia od prawa Raoult'a. Entalpie mieszania dla stopu $\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ osiągają — 1086 cal, a entropie mieszania są wyższe niż w roztworach doskonałych.

NFCh-140

Termodynamiczne własności ciekłego układu Bi—Pb

Thermodynamic Properties of the Liquid System Bi—Pb

J. TERPIŁOWSKI, E. KUNDYS

Katedra Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej, Wrocław

Zbadano 11 ciekłych stopów Bi-Pb o zawartości 5—95% atomowych Pb metodą pomiarów SEM w 400—600°. Wyniki pomiarów przeliczono na zmiany cząstkowych molowych wielkości termodynamicznych oraz aktywności i współczynniki aktywności składników, a następnie zmiany funkcji termodynamicznych w procesie mieszania.

Ciekłe roztwory Bi-Pb wykazują ujemne odchylenia od prawa Raoult'a, malejące ze wzrostem temperatury. Wartości entalpii mieszania zależą od stężenia składników w roztworze i osiągają —259 cal dla $\text{Bi}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}$. Można sądzić, że wpływ niektórych czynników na entropię mieszania kompensuje się wzajemnie i w rezultacie ciekłe roztwory Bi-Pb zachowują się niemal jak regularne.

NFCh-141

Termodynamiczne własności ciekłego układu In—Sn

Thermodynamic Properties of the Liquid System In—Sn

J. TERPIŁOWSKI, E. PRZEŹDZIECKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej, Wrocław

Wyżyskano metodę pomiarów SEM do zbadania 10 ciekłych stopów In-Sn o stężeniu 5—90% atomowych In w 390—610°.

Przeprowadzona interpretacja termodynamiczna wyników pomiarów wykazała, że wzajemne oddziaływanie składników w ciekłym układzie In-Sn jest bardzo małe. Wskazują na to niewielkie wartości ciepła mieszania oraz wartości współczynników aktywności składników zbliżone do jedności.

Krzywa zmian molowego potencjału termodynamicznego jest niesymetryczna ponieważ bardziej ujemne wartości charakteryzują roztwory bogate w ind. Wartości entropii mieszania są inne niż w roztworach doskonałych.

NFCh-142

- Redukcja fluorku uranu (IV) w stopionych solach za pomocą glinu

The Reduction of Uranium Fluoride UF_4 in Molten Salts Mixture by Aluminium

W. TRZEBIATOWSKI, I. BARYCKA, A. BÓGACZ

Katedra Chemii Nieorganicznej i Politechniki, Wrocław

Otrzymano stopy glinu z uranem w drodze redukcji mieszaniny stopionych soli $NaCl + CaCl_2 + UF_4$ ciekłym glinem. Przebieg reakcji zbadano określając zawartość uranu metalicznego w stopach uzyskanych w różnych temperaturach i czasach redukcji. Na podstawie powyższych badań i rozważań termodynamicznych podano schemat przebiegu redukcji.

NFCh-143

Mechanizm reakcji utleniania uraninu barowego $BaUO_3$

Oxydation Mechanism of Barium Uranite $BaUO_3$

W. TRZEBIATOWSKI, A. JABŁOŃSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej i Politechniki, Wrocław

Otrzymano drogą syntezy z tlenków uranu i baru uranian barowy $BaUO_4$ ulega redukcji pod działaniem wodoru do uraninu barowego $BaUO_3$. Wykazano, że związek ten wiąże tlen już w temp. normalnej. Przebieg utleniania uraninu barowego za pomocą znanych ilości tlenu kontrolowano rentgenograficznie. Proces utleniania przebiega najpierw w fazie homogenicznej, która wiąże tlen w przestrzeniach międzywęzłowych sieci perowskitu, po czym dopiero powstaje uranian barowy $BaUO_4$. Stwierdzono, że uranin barowy zmienia swój skład chemiczny również przez zmianę zawartości baru.

NFCh-144

Potencjały elektrochemiczne uranu w roztopionych solach

Electromotive Forces of Uranium in Molten Salts

W. TRZEBIATOWSKI, A. KISZA

Katedra Chemii Nieorganicznej i Politechniki, Wrocław

Określono nieznane dotąd potencjały elektrochemiczne U/U^{4+} i U/U^{3+} w stopionych solach, sprawdzając ich zależność stężeniową i temperaturową. Wyniki wyzyskano do obliczeń szeregu wielkości termodynamicznych, charakteryzujących procesy potencjałotwórcze uranu w stopionych solach.

NFCh-145

Kinetyka reakcji węglanu baru i sodu z kwarcem

Kinetics of the Reaction of Barium and Sodium Carbonate with Quartz

W. TRZEBIATOWSKI, J. RUDZIŃSKI, K. SKUDLARSKI

Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Badano przebieg powyższych reakcji w fazie stałej posługując się próżniową termowagą oraz metodą rentgenowską, mikroskopową i analizą chemiczną. Stosowano substraty o określonych rozmiarach ziarna, śledząc postęp izotermicznej reakcji w próżni i pod różnymi ciśnieniami dwutlenku węgla w szerszym zakresie temperatur. Wyniki pomiarów interpretowano za pomocą równań kinetycznych wysuwając wnioski o mechanizmie przebiegu tych reakcji.

NFCh-146

Własności magnetyczne tellurków uranu

Magnetic Properties of Uranium Tellurides

W. TRZEBIATOWSKI, A. SĘPICHOWSKA

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Otrzymano tellurki uranu o różnym składzie ilościowym w granicach od $UTe_{2.5}$ do UTe_1 przez stapianie uranu i telluru w próżni. Określono ich podatności magnetyczne w granicach od -190 do $+20^\circ$, stwierdzając, że tellurki o dużej zawartości telluru wykazują normalny paramagnetyzm odpowiadający prawu Curie i Weissa. W przypadku małych zawartości telluru podatność wzrasta w niskich temperaturach i pojawia się zależność od natężenia pola. Poniżej $150^\circ K$ tellurki wykazują własności ferromagnetyczne. Jest to drugi z kolei przypadek ferromagnetyzmu stwierdzony u związków uranu.

NFCh-147

Związki kompleksowe renu (IV) z hydroksy kwasami organicznymi

The Complex Compounds of Re(IV) with Organic Oxyacids

ST. WAJDA, W. WOJCIECHOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Otrzymano związki kompleksowe renu (IV) z kwasem cytrynowym, gallusowym, winowym i salicylowym. Powstają one w wyniku częściowej hydrolizy chlororenianu (IV) podczas ogrzewania z odpowiednim hydrokсы kwasem. Pomiarы prze-

wodnictwa elektrycznego i wartości przewodnictwa równoważnikowego w zależności od stężenia oraz obliczone na podstawie równania Onsagera wartości współczynnika a wskazują, że cytryniano- i gallusano-reniany (IV) są dwurdzeniowe i mają zespół centralny $(\text{Re-O-Re})^{6+}$.

Oksycytrynianorenian (IV) i oksygallusanorenian (IV) są diamagnetyczne zarówno w stanie stałym jak i w roztworach, co potwierdza sprzężenie spinowe elektronów d rdzeni Re^{4+} w kompleksach dwurdzeniowych poprzez mostek tlenowy. Winiano- i salicylano-kompleksy są paramagnetyczne.

Widma absorpcyjne dla czterech kompleksów wykazują ciągły spadek współczynników ekstynkcji ze wzrostem długości fali. Kompleksy te stosują się do prawa Beera, co świadczy o dużej trwałości kompleksu i kowalencji wiązań M-A.

NFCh-148

Wpływ aktywatorów i dezaktywatorów flotacyjnych na potencjał elektrokinetyczny

The Influence of Flotation Activators and Deactivators on Electrokinetic Potential

A. WAKSMUNDZKI, A. BARCICKA

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Lublin

Celem pracy było znalezienie najbardziej odpowiednich dezaktywatorów kwarcu i wyjaśnienie mechanizmu ich działania. W tym celu zastosowano pomiar potencjału dzeta kwarcu w obecności dodawanych odczynników: aktywatorów (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) w zakresie pH 7,3 — 10,3 oraz następujących dezaktywatorów: szkło wodne, polifosforan, winian dwusodowy, cytrynian trójpotasowy i KCN. W celu stwierdzenia, w jakim stopniu zmiany potencjału dzeta są związane ze zmianami zdolności flotacyjnej kwarcu, prowadzono równoległe pomiary flotacji bezpianowej.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić że:

- 1) zdolność dezaktywująca tego samego odczynnika zależy od rodzaju aktywatora a nie od rodzaju minerału;
- 2) dezaktywator zależnie od stężenia może działać dezaktywująco lub aktywująco;
- 3) najlepszym dezaktywatorem okazał się dla jonów Fe^{3+} i Al^{3+} cytrynian, a dla jonów Ca^{2+} polifosforan;
- 4) wzrost zdolności flotacyjnej bywa związany ze zmianą znaku ζ , a nie z jego bezwzględną wartością.

NFCh-150

**Badanie rozpuszczalności mieszaniny tlenków ziem rzadkich
w roztworach soli amonowych**

**Studies on the Solubility of Rare Earths Mixture in Ammonium Salts
Solutions**

K. WIĄCEK, J. WYSOCKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Opierając się na spostrzeżeniu Prandtla i innych, iż obecność soli amonowych w roztworach wpływa na rozpuszczalność wodorotlenków pierwiastków ziem rzadkich, zbadano ekstrakcję wodorotlenków i tlenków mieszaniny lantanowców roztworami różnych soli amonowych. Próbkę tlenków gotowano z solami amonowymi przez kilka godzin aż do zaprzestania wydzielania się amoniaku. Ilość rozpuszczonych ziem rzadkich zależała od stężenia i rodzaju soli oraz od czasu ekstrakcji.

Frakcyjna ekstrakcja tlenków lub wodorotlenków ziem rzadkich roztworem soli amonowej prowadzi do uzyskania szeregu frakcji, z których pierwsza jest najbogatsza w lantan. Zawartość lantanu w następnych frakcjach maleje, wzrasta zaś zawartość neodymu i praeodymu; w końcowych frakcjach gromadzą się lantanowce cięższe. Poszczególne frakcje badano metodami analizy spektralnej emisyjnej i absorpcyjnej.

NFCh-151

**Frakcyjne rozpuszczanie surowych fosforanów pierwiastków
ziem rzadkich w kwasach**

**The Fractional Dissolving of the Raw Phosphates of Rare Earths Elements
in Acids**

K. WIĄCEK, J. WYSOCKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Zagadnienie wstępnego zróżnicowania składu pierwiastków ziem rzadkich odgrywa przy rozdziale tych pierwiastków dużą rolę bez względu na stosowaną metodę. Koncentraty fosforanów ziem rzadkich o zawartości 15—30% tlenków lantanowców, otrzymane podczas przeróbki apatytów Kola, poddawano rozpuszczaniu w kwasach: azotowym, solnym i siarkowym. Celem prób było nie tylko wyodrębnienie całkowitej zawartości lantanowców, lecz także przynajmniej częściowe ich rozdzielenie.

Skład uzyskanych ekstraktów śledzono spektrograficznie. Przez zastosowanie prostej ekstrakcji kwasami o różnym stężeniu można już po wstępnej czynności wyodrębniania pierwiastków ziem rzadkich z surowych fosforanów uzyskać zróżnicowane frakcje tlenków.

NFCh-152

Otrzymywanie niektórych tlenków złożonych na drodze reakcji w środowisku bezwodnym

The Production of Some Complex Oxides by Reaction in Anhydrous Medium

K. WIECZFFIŃSKI, K. RADOMSKA

Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

Do tlenków złożonych można zaliczyć np. pirofosforan $(\text{NaO})_2(\text{O})\text{P} - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$. Chodziło nam o możliwość otrzymania na drodze bezwodnej (w środowisku rozpuszczalnika niewodnego lub na drodze pirolitycznej) połączeń typu $(\text{NaO})(\text{O})_2\text{Cr} - \text{O} - \text{P}(\text{O})(\text{NaO})_2$ lub $(\text{NaO})(\text{O})_2\text{Cr} - \text{O} - \text{As}(\text{O})(\text{ONa})_2$.

Ogrzewając około 10 godz. w temp. 220–250°C mieszaninę $(\text{KO})(\text{O})_2\text{CrCl}$ z Ag_3PO_4 otrzymano, jak wynikało z analizy, związek bardziej skomplikowany: $3\text{KCrO}_3\text{Cl} + \text{Ag}_3\text{PO}_4 = 3\text{AgCl} + (\text{O})\text{P}[\text{OCr}(\text{O})_2(\text{OK})]_3$. Substancja jest rozpuszczalna w wodzie i po odparowaniu rozpuszczalnika tworzy żółtoczerwone kryształy.

Analogiczne wyniki otrzymano w przypadku reakcji: $3\text{KCrO}_3\text{Cl} + \text{Ag}_3\text{AsO}_4 = 3\text{AgCl} + \text{OAS}[\text{OCr}(\text{O})_2(\text{OK})]_3$.

Potwierdzić tu można przypuszczenie, że w fazie stałej o szybkości reakcji decyduje obok szybkości dyfuzji również tworzenie się związków bardziej trwałych w danych warunkach (w tym przypadku AgCl).

NFCh-153

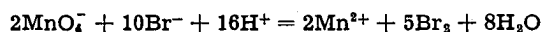
Kinetyka reakcji redukcji nadmanganianu potasowego za pomocą bromku potasowego

Kinetics of the Reaction between KMnO_4 and KBr

T. WITEK

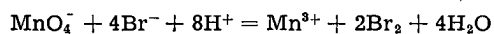
Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Po stwierdzeniu, że roztwory barwnych substancji biorących udział w reakcji stosują się do prawa Lamberta i Beera i prawa addytywności, zbadano metodą spektrofotometryczną kinetykę reakcji



Stwierdzono, że na proces całkowitej redukcji nadmanganianu działaniem bromku potasowego w środowisku kwaśnym składają się dwie reakcje następujące.

Przebieg pierwszego stadium reakcji:



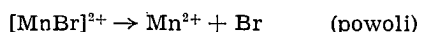
okazał się zgodny z równaniem $-d[\text{MnO}_4^-]/dt = k_1 \cdot (1/[\text{Mn}^{3+}])$, przebieg drugiego zaś stadium: $\text{Mn}^{3+} + \text{Br}^- = \text{Mn}^{2+} + \text{Br}$ można wyrazić równaniem $-d[\text{Mn}^{3+}]/dt = k_{1/2}\sqrt{[\text{Mn}^{3+}]}$.

Wyznaczono zależności stałych szybkości obu reakcji od temperatury, pH środowiska reakcji, dodatku produktów reakcji i stężenia KBr.

Otrzymane wyniki tłumaczy mechanizm, w myśl którego o szybkości pierwszego stadium reakcji decyduje dysproporcjonacja jonów Mn^{3+} :



drugiego zaś proces rozkładu kompleksowego krytycznego:



NFCh-154

Kinetyka reakcji pomiędzy jodem a dwutlenkiem siarki na granicy faz ciecz-ciecz

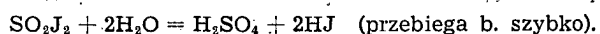
Kinetics of the Reaction between Iodine and Sulphur Dioxide on the Interface Liquid-Liquid

ST. WITEKOWA, A. LEWICKI

Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Zbadano przebieg reakcji $\text{SO}_2 + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$ na granicy faz ciecz-ciecz pomiędzy roztworem SO_2 w wodzie i jodu w CCl_4 . Szybkość tej reakcji okazała się zgodna z równaniem $-d[\text{J}_2]/dt = k([\text{J}_2]/[\text{H}_2\text{SO}_4])$. Stała szybkości rośnie proporcjonalnie do stężenia SO_2 , w potęgze 1 w pewnym określonym zakresie stężeń, po przekroczeniu którego staje się niezależna od stężenia SO_2 . Dodatek produktu reakcji, kwasu siarkowego, hamuje reakcję, dodatek jodowodoru nieznacznie ją przyspiesza. Zbadano również wpływ temperatury, szybkości mieszania rozpuszczalnika dla jodu, dodatku metanolu i etanolu oraz niektórych soli sodu i potasu.

Przebieg tej reakcji tłumaczy następujący mechanizm:



Jakkolwiek w opisanych warunkach reakcja zachodzi w obszarze dyfuzyjnym, to jednak znaczny wpływ na jej przebieg wywiera również adsorpcja.

NFCh-155

Chemiczne działanie fal ultradźwiękowych

Chemical Action of Ultrasound Waves

ST. WITEKOWA, A. LEWICKI, T. WITEK
Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Zbadano wpływ ultradźwięków na niektóre reakcje utlenienia i redukcji. Stwierdzono, że wodne kwaśne roztwory KMnO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, HCl i As_2O_3 , trwałe w atmosferze powietrza oraz wodny roztwór SO_2 , powoli utleniający się w powietrzu, poddane działaniu pola ultradźwiękowego reagują szybko zgodnie z równaniami:

- (1) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$
- (2) $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- (3) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (4) $2 \text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$
- (5) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{AsO}_4$

Zbadano wpływ czasu działania ultradźwięków, temperatury, kwasowości środowiska, mocy akustycznej, częstotliwości drgań i objętości badanej próbki na przebieg tych reakcji.

Ustalono odpowiednie równania kinetyczne przemian:

- (1)
$$\frac{-d[\text{SO}_2]}{dt} = k_{1/2} \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$$
- (2)
$$\frac{-d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k_0$$
- (3)
$$\frac{-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{dt} = k_{1/2} \sqrt{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$
- (4)
$$\frac{-d[\text{Cl}^-]}{dt} = k_1[\text{Cl}^-]^2 - k_2[\text{Cl}_2]$$
- (5)
$$\frac{-d[\text{As}_2\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{As}_2\text{O}_3]$$

Mechanizm reakcji starano się wyjaśnić w oparciu o teorię tworzenia się w wodzie w polu ultradźwiękowym H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 , rodników OH , teorię kawitacji, teorię Domana oraz na podstawie własnych koncepcji.

NFCh-156

Badania nad zależnością absorpcji promieniowania świetlnego wodnych roztworów związków nieorganicznych od ich składu

The Dependence of Light Absorption of the Inorganic Compounds Aqueous Solutions and their Composition

ST. WITEKOWA, B. ŁASZKIEWICZ
Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Na podstawie pomiarów absorpcji promieniowania świetlnego w ultrafiolecie, wykonanych za pomocą spektrofotometru Unicam typu S.P.500, wykreślono krzywe absorpcji światła wodnych roztworów azotanów metali I i II grupy głównej układu okresowego.

Badania te na razie dały następujące wyniki:

1) dla roztworów o stężeniu 10^{-2} m/l wszystkich azotanów grupy I i II stwierdzono istnienie drugiego maksimum krzywej, nie spotykanego w dostępnej literaturze przy długości fali $\lambda = 300$ m μ (obok znanego 205 m μ);

2) ze wzrostem liczby atomowej kationu i jego promienia jonowego rośnie współczynnik absorpcji światła wodnych roztworów azotanów (wpływ kationu).

NFCh-157

Związki kompleksowe dwutlenku selenu z chlorowcowodorami

The Complex Compounds of Selenium Dioxide and Hydrogen Halides

ST. WITEKOWA, T. WITEK, T. PARYJCZAK

Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Wcześniej stwierdzono, że w wodnych roztworach SO_2 i chlorowcowodorów powstają związki kompleksowe o składzie: SO_2HCl , SO_2HBr , SO_2HJ , natomiast nie powstaje kompleks z H_2F_2 . Przedmiotem niniejszej pracy są związki kompleksowe SeO_2 z chlorowcowodorami.

Badania prowadzono w oparciu o metodę ciągłych zmian Joba za pomocą pomiarów konduktometrycznych, kriometrycznych i optycznych. Na podstawie analizy krzywych zależności przewodnictwa właściwego, obniżenia temp. krzepnięcia oraz absorpcji promieniowania świetlnego układów $\text{H}_2\text{F}_2\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{HCl-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{HBr-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ od stosunku molowego składników stwierdzono tworzenie się związków kompleksowych między chlorowcowodorami a SeO_2 .

Rozcieńczanie roztworu wpływa na stopniowy rozkład kompleksów. W wyższych temperaturach trwałość kompleksów maleje. W roztworach alkoholowych związki kompleksowe wykazują inny skład.

NFCh-158

O pewnej metodzie badania równowag fazowych w stopach metalicznych. Układ Bi — Ti

On a Method of Investigating Phase Equilibria in Metallic Alloys. System Bi—Ti

Z. WOJTASZEK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Kierownik Katedry: prof. dr W. Jakób

Jedną z metod badania równowag fazowych w układach metalicznych jest też metoda polegająca na pomiarze $r:r = \frac{R_T}{R_0}$, gdzie R_0 oznacza opór próbki stopu w temp. 0° , R_T zaś opór tejże próbki w temperaturze niskiej, np. w temp. wrzenia azotu (R_N), wodoru (R_H) lub helu (R_{He}).

Badania miały na celu sprawdzenie dotychczasowych poglądów na fakt istnienia faz stałych w układzie Bi-Ti oraz dokładniejsze ustalenie granic egzystencji.

tych faz. Stopy sporządzano sposobem stosowanym w dotychczasowych pracach tego typu z metali, które uprzednio specjalnie oczyszczono. Zmierzono wartość r_N dla 66 stopów wygrzewanych w temp. 50, 100 i 150°.

Na podstawie przebiegu krzywych przedstawiających zależność r_N od składu stopów wyciągnięto wnioski dotyczące zakresów egzystencji poszczególnych faz w omawianym układzie. Stwierdzono istnienie nieznanego dotychczas punktu singularnego w obszarze występowania jednej z faz międzymetalicznych. Otrzymane wyniki porównano z rezultatami analizy termicznej.

NFCh-159

Fotoelektryczne własności halogenków miedziawych

Photoelectric Properties of Cuprous Halides

J. WOJTCZAK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Fotoelektryczne własności niektórych związków miedzi (głównie Cu_2O) są już od dawna znane a nawet stosowane w praktyce.

Przedmiotem obecnych badań jest wewnętrzny efekt fotoelektryczny krystalicznych zakrzepów halogenków miedziawych stapianych w różnych stosunkach oraz z dodatkiem obcych kationów jako aktywatorów. Badano też wpływ obróbki termicznej oraz pola magnetycznego na wielkość i charakter przebiegu efektu fotoelektrycznego.

Jako aktywatorów używano PbCl_2 , PbBr_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , BiCl_3 , CaCl_2 oraz NaCl . W sumie zbadano ok. 80 układów.

Badania prowadzono w świetle widzialnym.

Opór elektryczny w świetle i w ciemności badanych preparatów oznaczano konduktoskopem lampowym Philipsa typu GM4140 z dokładnością od 0,5% do 1%.

Otrzymane wyniki (wartości średnie) przedstawiono w postaci krzywych zależności zmian oporu elektrycznego od czasu naświetlania i czasu po przerwaniu naświetlania. Z przebiegu krzywych wysnuło wnioski o wielkości samego efektu elektrycznego, histerezy jego przebiegu po kilkakrotnym powtarzaniu doświadczenia na tym samym preparacie oraz o wpływie typów domieszek na fotoelektryczne własności badanych układów. Zwrócono szczególną uwagę na wpływ obróbki termicznej i pola magnetycznego na charakter przebiegu efektu fotoelektrycznego badanych układów.

W oparciu o elektronową teorię półprzewodzenia i fotoprzewodzenia Motta oraz de Boera i Verweya przeprowadzono analizę otrzymanych wyników oraz zwrócono uwagę na rolę charakteru oraz energii potencjalnej defektów sieciowych w przebiegu zjawiska fotoelektrycznego.

NFCh-160

Światłoczułość beżelatynowych emulsji miedziowych w podczerwieni

Photosensitivity of Gelatine-Less Copper Emulsions in Infra-Red

J. WOJTCZAK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Opisano układ światłoczuły złożony z połączeń miedzi oraz kwasu podfosforowego. Po dodaniu do 10 ml 1% roztworu octanu miedzi 13 ml 30% roztworu kwasu podfosforowego oraz 340 mg zasadowego węglanu miedzi otrzymano zielonkawy roztwór, którym nasysano paski bibuły. Po wysuszeniu pasków w ciemności i w temp. $\leq 15^{\circ}\text{C}$ otrzymano na nich bezbarwny osad nazywany dalej emulsją beżelatynową. Emulsje te okazały się bardzo wrażliwe na promieniowanie podczerwone oraz w mniejszym stopniu na pozafioletowe: zaobserwowano powstawanie obrazu utajonego, który udało się wywołać i utrwalić. Stwierdzono, że składnikiem fotochemicznie czynnym jest tu prawdopodobnie nieznan dotychczas w stanie krystalicznym podfosfor miedzi.

Emulsje tego typu można znacznie uczulić na promieniowanie podczerwone niewielkimi dodatkami związków nieorganicznych i organicznych. Uczulenie przejawiało się głównie w skróceniu czasu naświetlania potrzebnego do uzyskania odpowiedniego poczernienia emulsji oraz we wzroście ostrości i kontrastowości otrzymanych fotoobrazów. Stwierdzono, że najaktywniejszymi uczulaczami są związki o własnościach oksydacyjno-redukcyjnych, np. Fe^{2+} , Cr^{3+} , UO_2^{2+} oraz chinhydron i hydrochinon. Na uczulonych emulsjach otrzymano ostre i kontrastowe fotoobrazy już po 30 sec naświetlania. Jako źródła promieniowania podczerwonego używano lampy typu „Silber Heksamikron” Infrarotstrahler o mocy 300 W emitującej wyłącznie promieniowanie podczerwone bez domieszki światła widzialnego z odległości ok. 15 cm. Stopień poczernienia emulsji w miejscach naświetlonych i nie naświetlonych oznaczano za pomocą densytografu Goldberga. Odpowiednie wartości ekstynkcji (S) jako funkcję czasu naświetlania (t) odczytywano bezpośrednio na skali przyrządu. Otrzymane średnie wyniki przedstawiono w układzie S vs t . Z przebiegu krzywych wysnuło wnioski odnośnie wpływu poszczególnych uczulaczy na fotochemiczne własności badanych emulsji (światłoczułość, kontrastowość otrzymanych obrazów, położenie progu czułości emulsji, wielkość efektu solaryzacji itp.).

Najlepsze wyniki uzyskano na emulsjach z dodatkiem od 0,25% do 0,5% Fe^{2+} oraz 2,0% hydrochinonu. W tych przypadkach pierwsze dostrzegalne poczernienie emulsji występowało po ok. 5 sec naświetlania, a po ok. 15 sec otrzymano już ostre i kontrastowe obrazy.

Przeprowadzono analizę wyników ze szczególnym uwzględnieniem wyjaśnienia chemizmu procesu fotolizy emulsji oraz kinetyki procesu poczernienia w oparciu o elektronową teorię procesów zachodzących w kryształach jonowych, która posłużyła do wyjaśnienia występowania progu czułości emulsji, autokatalicznego procesu czernienia oraz efektu solaryzacji.

NFCh-161

• Otrzymywanie i własności uwodnionego trzeciorzędowego fosforanu wapniowego

• Preparation and Properties of the Hydrated Tertiary Calcium Phosphate

W. WOLFRAM, E. MARS

*Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa*

Otrzymano kilkanaście preparatów fosforanu trójwapniowego na drodze mokrej tak dobierając warunki strącania, by otrzymać możliwie duże kryształy i zmniejszyć jak najbardziej adsorpcję. W tym celu zastosowano wkraplanie stechiometrycznych ilości składników do zbuforowanego roztworu w podwyższonej temperaturze. Zależnie od pH roztworu, które zmieniano od 6 do 10, otrzymano preparaty o stosunku molowym wapnia do fosforu od 1,510:1 do 1,597:1. Wszystkie preparaty mają strukturę hydroksyapatytu i wykazują w rentgenogramach proszkowych małe przesunięcia i zmiany natężenia pewnych prążków w zależności od składu. Preparaty o składzie fosforanu trójwapniowego przepażone w temp. ponad 800°C wytwarzają bezwodny fosforan trójwapniowy opisany w literaturze, poddane z kolei działaniu przegrzanej pary wodnej o temp. 120—130° w ciągu ponad 500 godz. przechodzą z powrotem w związek o strukturze apatytowej.

Zaobserwowane fakty zdają się przemawiać za hipotezą postawioną przez Arnolda, że w strukturze hydroksyapatytu część atomów wapnia może być zastąpiona przez jony hydroksoniowe.

NFCh-162

Wpływ sfery jonowej na szybkość rozkładu żelazinów (VI)

Influence of Ionic Sphere on the Rate of Decomposition of Ferrate (VI) Ions

M. WROŃSKA

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Wrocław
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wrocław*

Roztwory wodne żelazinów (VI) ulegają rozkładowi z wydzielaniem tlenu; powstający w czasie reakcji wodorotlenek żelazowy katalizuje dalszy przebieg reakcji. W roztworach fosforanów reakcja rozkładu przebiega homogenicznie, jony trójwartościowego żelaza tworzą bowiem w tych warunkach jony zespolone. Z badań kinetycznych wynika, że rozkład następuje w wyniku zderzeń dwóch jonów FeO_4^{2-} a rolę inhibitora spełniają jony wodorotlenowe. Badania wpływu mocy jonowej na szybkość reakcji wykazały, że wzrost stężenia fosforanów powoduje zwiększenie szybkości reakcji, przy czym efekt ten ogranicza się tylko do wpływu stężenia dodanego kationu na reakcję między dwoma anionami. Wniosek ten potwierdza wyraźna zależność szybkości reakcji od rodzaju kationu potasowca.

NFCh-163

○ możliwości wzbudzenia procesów jądrowych za pomocą reakcji chemicznych

The Possibility of Nuclear Reaction Exciting with Aid of Chemical Reactions

J. ZMIJA, S. PROBULSKI

Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono pojawienie się promieniowania twardego w płytkach niektórych metali i mas plastycznych pod wpływem działania bardzo wysokich temperatur i ultrawysokich ciśnień. Warunki takie uzyskano przez działanie na te płytki strumienia kumulacyjnego. Przeprowadzono próby fizykochemicznej interpretacji tego zjawiska.

NFCh-164

Tworzenie zarodków krystalicznych na granicy ciecz-ciecz

The Nucleus Crystalline Formation at the Interface Liquid — Liquid

C. MIELCZAREK

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Szczecin

Badano krystalizację roztworów wodnych chlorku baru, siarczanu miedzi i azotanu potasu, w zetknięciu z cieczami słabo rozpuszczalnymi w wodzie: benzen, toluen, chlorobenzen, alkohol izoamylowy, alkohol izobutylový, eter, octan butylu.

Stosowano metodę porównawczą: określano ilość powstających kryształków w roztworach z warstwą cieczy trudno rozpuszczalnej (a) oraz w roztworach granicznych z powietrzem (b). Stosunek (a/b) przedstawia się dla poszczególnych cieczy następująco: alkohol izobutylový 5:1, alkohol izoamylowy 4:1, benzen 2:1, toluen 2:1. Kryształy powstawały w każdym przypadku na granicy ciecz-ciecz.

Przeprowadzono także próby porównawcze różnych warstw względem siebie. Stwierdzono korelację między liczbą kryształków a napięciem międzyfazowym: ze wzrostem napięcia międzyfazowego ilość kryształków maleje.

Określono granicę metastabilności roztworów azotanu potasu w zetknięciu z warstwą alkoholu izoamylowego oraz w zetknięciu z powietrzem. Warstwa alkoholu izoamylowego przesuwaa granicę metastabilności w kierunku stężeń równowagowych.

NFCh-165

The Mechanism of the Deposition of Metals

JOHN O'M. BOCKRIS

John Harrison Laboratory of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, U.S.A.

The potential energy curve has been applied to the determination of the path and rate-determining step in metal deposition and dissolution. It shows, for example, that the constitution of particles on the surface of the metal are adions.

Investigations of the rate-determining step in silver deposition and dissolution show that the rate-determining step at low current densities is that of sur-

face diffusion. At very high current densities, a limiting current density sets in, at times much below the transition times. It is caused by the rate-determining transfer step, which becomes effective at high c.d.'s.

For divalent metals, with relatively high exchange current densities, there is a tendency for the one electron transfer to be rate-determining. This has been established experimentally for Cu and, under certain circumstances, for Fe. For Ga, measurements on liquid and solid metals allow the evaluation of the change in electrode kinetics brought about by fusion, and thus distinguishes between the transfer and crystal building steps.

NFCh-166

Исследования по обогащению изотопа В¹⁰

КИШИ И., ОПАУСКИ И., МАТУШ Л.

*Центральный Научно-исследовательский Институт Физики
Венгерской Академии Наук (Венгрия)*

Исследовалось разделение изотопов бора путем химического обмена между BF₃ и его органическими комплексными соединениями, а также ректификации комплексов и триметилата бора. Установлены влияния разных параметров на степень обогащения.

Для определения изотопного состава был применен масс-спектроскопический и нейтроноабсорбционный метод.

Для получения обогащенного продукта был сконструирован каскад из нержавеющей стали. Дается описание каскада.

NFCh-167

Investigation of the Formation and Structure of Heavy Wear-Resistant Alumina Layers Prepared by Anodizing

EDITH LICHTENBERGER

Research Institute of Nonferrous Metals, Budapest, Hungary

The oxide layers obtained by anodizing aluminium of 99.99% and 99.5% purity and an Al-Mg-Zn alloy in weak inorganic acids at -1...+15°C were investigated.

It was shown by investigation of the basic structure liberated on dissolving the oxidized metal that the primary formation of oxide started at the meeting-point of crystal boundaries. The number of oxide nuclei depended on the nature of the metal and on the conditions of oxidation. According to the measurements of surface smoothness performed on the basic structure the surface irregularities are in regular connection with the formation of oxide. On the background of this basic structure the characteristic hexagonal cell-structure of the hard oxide layer became visible.

According to our measurements the oxide layer developed on the metal surface consists of two parts: a lower locking layer which is in immediate contact with the metal and another oxide layer built up on this with 1-5% porosity and a thickness of 150-200 microns. We investigated the dependence of the thickness

of the locking layer and the whole layer on the nature of the metal and the anodizing conditions.

According to the analytical investigations concerning the composition of the layer the oxide consists mainly of aluminium oxide with built-in aluminium sulphate. The presence of alloying and contaminating elements of the metal in this layer depends on the diffusibility of the metal into aluminium and on the dissolving power exercised by the oxidizing electrolyte on the metal oxide of mixed structure.

NFCh-168

The Photochemistry of Ozone

R. G. W. NORRISH

Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, England

Recent results on the photolysis of pure and diluted Ozone obtained by McGrath and Norrish by kinetic spectroscopy are discussed in relation to earlier work. The nature of the primary photochemical act is elucidated and the nature of the active species of oxygen which propagates the short chains of decomposition in dry Ozone diluted with nitrogen is distinguished as oxygen vibrationally excited in the ground state to levels exceeding sixteen quanta. Oxygen molecules excited to lower levels of vibration are visible by flash photolysis.

Vibrationally excited molecules of this kind are unique in that they are "cold" with respect to rotation and translation. In the presence of water vapour, the chains of photolysis of Ozone are much longer, and are shown to depend on a different mechanism, involving propagation by OH and HO₂.

NFCh-169

Bemerkungen zum klassischen Gesetze der Siedepunktserhöhung verdünnter Lösungen

J. PROSZT, G. KOLLAR

Technische Universität, Budapest, Ungarn

Es wird nachgewiesen, dass ein Lösungsmittel nicht einfach als indifferentes Medium betrachtet werden darf. Diese seit langen Jahrzehnten eingewurzelte „vereinfachende“ Auffassung erwies sich als theoretisch völlig verfehlt, wirkte daher auch auf die Entwicklung unserer Kenntnisse über Lösungen bzw. Gemische entschieden hemmend. Besonders für den stets in Molen bzw. in Molverhältnisse denkenden Chemiker musste der Begriff der sog. Raoult'schen Konzentration als fremd bzw. dispar erscheinen. Statt des sog. molalen Siedepunktserhöhung wird nun in diesem Bericht der Begriff der „molproportionalen“ Siedepunktserhöhung eingeführt. Es wird gezeigt, dass diese Grösse (zweckmässig die sog. zentimolproportionale Siedepunktserhöhung) nicht nur direkt gemessen, sondern aus der Steilheit der entsprechenden Dampfdruckkurve berechnet werden kann. Die Steilheit der Dampfdruckkurve ergibt sich leicht nach Differenzieren der bekannten Antoine-Gleichung deren Konstanten ja für eine Anzahl Flüssigkeiten bestimmt

worden sind. Nicht desto weniger lohnend ist es aber umgekehrt die Berechnung der Antoine-Konstanten d.h. die Bestimmung von Dampfdruckkurven aus ebullioskopischen Daten vorzunehmen.

Weitere Untersuchungen, die einer späteren Publikation vorbehalten sind, haben gezeigt, dass die neue Konzeption der ebullioskopischen Daten der Flüssigkeiten auch zur Berechnung der Verdampfungswärme, ja sogar zur Bestimmung des Molekular-Zustandes von Gleichgewichtsdampfphasen führen kann.

NFCh-170

Über die Einwirkung vom Ammoniak auf Eisen-Nickel-Legierungen (nach Versuchen gemeinsam mit K. H. Hohl)

GUNTHER RIENÄCKER

Berlin

Die Nitridierung von pulverförmigen Eisen-Nickel-Legierungen durch Einwirkung von NH_3 bei höheren Temperaturen ist analytisch und röntgenographisch untersucht worden. Bekanntlich entsteht bei der Reaktion von NH_3 mit reinen Eisen unter diesen Bedingungen Fe_2N . Bei 500 — 600°C nehmen auch die Fe-Ni-Legierungen Stickstoff auf.

Die eisenreichen Legierungen bilden dabei Fe_2N und ein kubischflächenzentriertes „Legierungs-nitrid“ Me_4N ; die Legierungen mit 50 und 40% Fe werden vollständig in das „Legierungs-nitrid“ Me_4N übergeführt, nickelreichere nur noch teilweise, neben Me_4N liegen unnitridierte Mischkristalle vor. Reines Ni-Pulver wird hingegen zu etwa 10% zu hexagonalem Ni_3N nitridiert.

Das hexagonale Ni_3N und ein kubisch-flächenzentriertes Ni_3N sind in der Literatur beschrieben, sie entstehen durch Einwirkung von NH_3 auf stark gestörtes Nickel (dünne aufgedampfte Filme bzw. disperses Ni auf Trägern). Das von uns aufgefundene „Legierungs-nitrid“ entspricht dem Ni_4N , es entsteht aber auch aus ungestörtem, weniger dispersem Metall, also offenbar viel leichter als das reine Ni_4N . — „Legierungs-nitride“, die etwa dem Fe_2N oder dem Ni_3N entsprachen, konnten bei unseren Versuchen nicht beobachtet werden.

NFCh-171

К вопросу об основности гетерополикислот и природе так называемых солей высокого замещения

В. И. СПИЦЫН

Институт Физической Химии Академии Наук СССР, Москва, С.С.С.Р.

Автор доклада и его сотрудники (И. Д. Колли, Е. А. Фабрикова, М. П. Рубель и другие) изучали реакции взаимодействия небольших количеств оснований с нормальными солями некоторых гетерополикислот. В ряде публикаций различных авторов утверждалось, что при этом образуются соли высокого замещения, соответствующие теории Миолати-Розенгейма. Результаты излагаемых ниже исследований показывают, что уже небольшое повышение pH приводит к получению неопределенных гетерополианионов и отщеплению части аддендов внутренней сферы, вместо образования солей высокого замещения.

При pH 2,3 гуанидин-карбонат дает с фосфорномолибденовой кислотой осадок трехзамещенной соли. Добавление такого количества гуанидин-карбоната, чтобы получалась семизамещенная соль, приводит к pH 4,4. В этих условиях образуется смесь двух малорастворимых продуктов. Один из них имеет отношение $P : Mo = I : II$, т. е. является неопределенным гетерополисоединением. Другой близок по составу к парамolibдату гуанидина.

К четырехзамещенному кремневольфрамату калия насыщенного ряда — добавлялось КОН из расчета получения шестизамещенной соли. Продукт реакции экстрагировался ацетоном. Растворимая в ацетоне часть содержала исходный кремневольфрамат калия. Нерастворимый в ацетоне остаток представлял собою кремнедецивольфрамат калия с включениями кристаллов паравольфрамата калия.

Применение радиоактивного фосфора в качестве индикатора позволило установить, что при pH 6 фосфорновольфрамат натрия начинает обмениваться фосфором с фосфат-ионами, имеющимися в растворе. Это свидетельствует о заметном распаде аниона, когда на 1 моль фосфорновольфрамовой кислоты взято 7 молей NaOH. Аналогичные результаты были получены для фосфоромolibдата натрия.

При действии 1 моля NaOH на 1 моль $Na_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot 17 H_2O$ вместо соли высокого замещения образовалось соединение состава $Na_3 [PW_9O_{31}] \cdot 3 Na_2WO_4 \cdot 21 H_2O$.

Было исследовано также взаимодействие $K_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot 15 H_2O$ с осадком кремнекислоты, индицированной при помощи Si^{31} . Четырехзамещенная соль (pH 4) не показывала явления изотопного обмена кремния. Добавление 2 молей КОН на моль исходной соли (pH 5,5) приводило к заметному обмену кремния, что свидетельствует о начале распада аниона, вместо образования высокозамещенной соли насыщенного ряда.

Изложенные результаты соответствуют тому, что центральный атом гетерополианионов не проявляет координационного числа равного шести и аддендами внутренней сферы являются молекулы H_2RO_4 или RO_3 ($R = Mo$ или W), а не ионы RO_2^{2-} . Основность гетерополиокислот насыщенного ряда равняется основности входящей в их состав неметаллической кислоты.

SEKCJA
FIZYKOCHEMICZNA ORGANICZNA

OFCh-1

Termodynamika procesów nieodwracalnych w politermicznym układzie wieloskładnikowym

Thermodynamics of Irreversible Processes in Polythermic Multicomponent Two-Phase System

B. BARANOWSKI, A. FULIŃSKI
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Rozpatrywano układ złożony z dwu faz zawierający N składników, między którymi nie zachodzą reakcje chemiczne. Obie fazy różnią się pomiędzy sobą temperaturą i stężeniami składników. Składniki układu mogą przechodzić przez granice faz z jednej fazy do drugiej.

Opisano procesy przenoszenia zachodzące w układzie.

Miedzy innymi stwierdzono, że międzyfazowe ciepło przenoszenia składnika składa się z części „odwracalnej”, równej ciepłu przemiany fazowej (izotermicznej) składnika, oraz z części „nieodwracalnej”, związanej z różnicą parcjalnych entropii molowych składnika w obu fazach oraz z różnicą temperatur między fazami.

OFCh-2

Oznaczanie średnich ciężarów cząsteczkowych kilku frakcjonowanych ekstraktów garbników roślinnych

Measurements of Average Molecular Weights of Some Fractionated Tannide Extracts

A. BASIŃSKI, M. CZERNIAWSKI
Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Ekstrakty garbników roślinnych stanowią układy poliskładnikowe i polidyspersyjne. Średnie wartości ciężarów cząsteczkowych niefrakcjonowanych układów utrzymywały się w granicy 400–2000. Jednakże ze względu na polidyspersyjność układu uzyskiwane wartości średnie nie mogą odzwierciedlać złożoności całego układu. Dlatego w szeregu kolejnych prac przeprowadziliśmy frakcjonowanie ekstraktów kasztanowego, dębowego, mimozowego i valonea oraz zbadaliśmy niektóre własności fizykochemiczne i średnie wartości ciężarów cząsteczkowych poszczególnych frakcji.

Fracjonowanie przeprowadziliśmy z roztworów wodno-acetonowych, z których dodatkiem odpowiednich ilości benzenu wytrącaliśmy kolejno frakcje. Obserwacje nad trwałością poszczególnych frakcji oraz badania fizykochemiczne wskazały, że w układzie znajdują się koloidy liofilowe, liofobowe, micelarne i ochronne. Z pomiarów chromatograficznych wynikało, że każda z frakcji stanowi jeszcze układ złożony zawierający przynajmniej trzy składniki.

Wyznaczone, metodą dializacyjną Britzingera, ciężary cząsteczkowe poszczególnych frakcji wskazały, że frakcje II zawierają składniki o ciężarze cząsteczkowym (średnim) 2683, 2860, 3226, 5533 odpowiednio w ekstrakcie mimosowym, valonea, kasztanowym i dębowym; frakcje zaś IX zawierały w tych samych ekstraktach cząsteczki o średnim ciężarze 420, 451, 379, 513. Na podstawie funkcji rozdziału wielkości cząstek maksymalnym stężeniom w ekstrakcie mimosowym, valonea, kasztanowym i dębowym odpowiadałyby cząstki o ciężarach cząsteczkowych (średnich) 1120, 1164, 936, 1048.

Jednocześnie obliczono na podstawie pomiarów kolorymetrycznych zawartości grup OH w substancjach garbujących poszczególnych frakcji.

OFCh-3

Oznaczanie stopnia uwodnienia amberlitu IRA-400 metodą paramagnetycznego rezonansu jądrowego

The Determination of the Amberlit IRA-400 Hydration by Method of the Nuclear Magnetic Resonance

A. BASIŃSKI, A. NARĘBSKA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

W czasie badań nad kinetyką reakcji katalizowanych jonitami zwrócono uwagę na trudności związane z odwadnianiem jonitu i zmiany zachodzące w jonicie w czasie suszenia. W tym aspekcie podjęto pracę nad odwadnianiem Amberlitu IRA-400 i własnościami jonitu odwodnionego. Ze względu na brak pewności co do stanu całkowitego odwodnienia jonitu po wysuszeniu go przeprowadzono próby oznaczania zawartości wody w jonicie metodą paramagnetycznego rezonansu jądrowego.

Amberlit IRA-400 po zregenerowaniu, przemyciu i odsączeniu suszono w eksykatorze nad P_2O_5 w temperaturze pokojowej. W ściśle określonych odstępach czasu (od 4 miesięcy do 24 godz.) określano zawartość wody w jonicie na podstawie obserwacji wielkości sygnałów rezonansowych.

Pomiary przeprowadzono przy użyciu oscylatora Hopkinsa stosując natężenie pola magnetycznego w granicach 2—3 kG (8—13 MHz) i częstotści sweepu w granicach 30—50 Hz.

Sygnały absorpcyjne obserwowane na oscylografie wykazały obecność wody w próbkach suszonych w ciągu dłuższego czasu.

Na podstawie dotychczasowych wyników przypuszcza się, że tzw. jonit suchy zawiera zawsze pewne ilości wody.

OFCh-4

Wpływ stopnia dyspersji preparatów garbujących otrzymanych z pochodnych ligniny na wiązanie się z tkanką skórną

The Influence of Degree of Dispersity Tannin Materials in Lignin Derivatives on a Binding with Skin

A. BASIŃSKI, J. SKRAGA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Zbadano wpływ stopnia dyspersji dziewięciu preparatów garbujących uzyskanych z pochodnych ligniny na zdolność wiązania się z tkanką skórną.

Opracowano nową metodę frakcjonowania pochodnych ligniny, opartą na wyodrębnianiu frakcji za pomocą eteru, z roztworu wodno-etanolowego w postaci ciekłej. Stwierdzono, że zachodzi przy tym proces swoistej koacerwacji.

Cieźary cząsteczkowe poszczególnych frakcji oznaczono metodą dializacyjną Brintzingera.

Stwierdzono, że pochodne ligniny zawierają przeszło połowę substancji o ciężarach cząsteczkowych większych niż garbniki roślinne. Gwałtowny wzrost zawartości substancji garbujących uwidacznia się począwszy od wartości ciężaru cząsteczkowego poniżej 5000, a maksimum przypada w obszarze 3000—1000. Pochodne ligniny charakteryzują się niską zawartością substancji o ciężarach 3000—1000, a mianowicie od 30 do 10%. Natomiast garbniki roślinne zawierają ich przeszło 75%. Pomiarzy przewodnictwa i konduktometryczne miareczkowanie przed i po adsorpcji na proszku skórzanym oraz gwałtowny wzrost substancji adsorbowanych z frakcji wysokocząsteczkowych na proszku skórzanym w temperaturze 60°C wskazują, że pochodne ligniny tworzą układy koloidów micelarnych.

OFCh-5

Pomiary pojemności warstwy podwójnej na elektrodzie rtęciowej w obecności żelatyny i kamfory

The Double Layer Capacity Measurements on the Mercury Electrode in the Presence of Gelatine or Camphor

B. BEHR

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Zmierzono pojemności warstwy podwójnej na kroplowej elektrodzie rtęciowej w obecności substancji powierzchniowo — aktywnych metodą kompensacyjną w układzie mostka prądu zmiennego.

Pomiary przeprowadzono w celu znalezienia zależności między wpływem substancji powierzchniowo — aktywnych na pojemność warstwy podwójnej a ich działaniem hamującym procesy elektrodowe. Jako przykład substancji niewiele wpływającej na wielkość polarograficznych prądów granicznych wybrano żelatynę, jako

przykład substancji silnie tłumiącej graniczne prądy dyfuzyjne — kamforę. W przypadku kamfory zaobserwowano charakterystyczne obniżanie się pojemności warstwy podwójnej w czasie, nie dające się wyjaśnić zahamowanym przez powolną dyfuzję ustaleniem się równowagi adsorpcji.

OFCh-6

Rozpuszczalności kwasu nikotynowego w zasadach pirydynowych i chinolinie

Solubilities of Nicotinic Acid in Pyridine Bases and Quinoline

J. BIAŁEK

*Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa
Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa*

Zbadano rozpuszczalności kwasu nikotynowego w pirydynie, 2-pikolinie, 2,4-lutydinie, 2,4,6-kolidynie oraz w chinolinie.

Do badania rozpuszczalności stosowano metodę Aleksiejewa.

Stwierdzono, że wyżej wymienione zasady są szczególnie dobrymi rozpuszczalnikami dla kwasu nikotynowego. Najlepszymi z nich jest pirydyna, a pozostałe można uszeregować w następującej kolejności: 2-pikolina, 2,4,6-kolidyna, 2,6-lutydyna i chinolina (rozpuszczalności obliczano w % wagowych).

OFCh-7

Z badań nad równowagami wymiany jonów i selektywnością anionitów silnie zasadowych

Investigations of Ion Exchange Equilibria and of Selectivity of Strong Basic Anionites

Z. BŁASZKOWSKA, B. CZARNECKI

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Przeprowadzono badania statyczne nad charakterystyką porównawczą czterech typowych anionitów, posiadających grupy funkcyjne silnie zasadowe (odkrzemiające wodę). Wyznaczono izotermy równowag między jonami wodorotlenowymi i chlorkowymi oraz odpowiadające im zmiany współczynnika selektywności w zależności od stopnia wysycenia jonitu danymi jonami.

Dla Lewatytu MII i Wofatytu L-160, posiadających dużą przewagę grup słabo zasadowych, uzyskano izotermy o kształcie podobnym do izoterm charakterystycznych dla anionitów o słabych grupach funkcyjnych. Krzywe te przedstawiają obraz zupełnie odmienny od izoterm wyznaczonych dla Amberlitu IRA-400 i Lewatytu MN, wykazujących charakter typowych anionitów silnie zasadowych.

Podano również wykresy linii operacyjnych, dających możliwość przewidywania z pewnym przybliżeniem warunków regeneracji danego jonitu.

OFCh-8

Równowaga układu polimer-ciecz w polu temperatur

Equilibrium of the System Polymer-Liquid in Temperature Field

A. BRODA

Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych, Laboratorium Badawcze, Łódź

Celem niniejszej pracy jest eksperymentalne sprawdzenie wyprowadzonych uprzednio sformułowań teoretycznych dotyczących równowagi układów polimer-ciecz w polu temperatur [A. Broda „The Thermodynamic State of the System Polymer-Liquid in the Temperatures Field” *J. Polymer Sci.*, w druku].

Przeprowadzono badania dla układów polistyren—benzen i poli-alkohol winylowy—woda. Badano rozdział masy i ciężarów cząsteczkowych w polu temperatur w zależności od stężenia początkowego i różnicy temperatur.

Omówiono możliwości zastosowania badanego zjawiska jako metody oznaczania średnich stopni polimeryzacji i polimolekularności polimerów.

OFCh-9

Rozpuszczalność polimerów w mieszaninach cieczy

Solubility of Polymers in Mixtures of Liquids

A. BRODA, ST. BARTKIEWICZ

Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych, Laboratorium Badawcze, Łódź

Opierając się na znanych sformułowaniach termodynamiki roztworów polimerów [P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **12**, 424 (1944) i R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **13**, 172 (1945)] i wynikach prac własnych [A. Broda, M. B. Chodkowska, *J. Polymer Sci.* **30**, 639 (1958) i A. Broda „Termodynamika wielkoskładnikowych układów zawierających niejednorodny polimer” *praca nie publikowana*], przeprowadzono analizę zagadnienia rozpuszczalności polimerów w mieszaninach cieczy. Określono zależność między obszarem absolutnej mieszalności i wartościami parametrów współdziałania składników. Podano dokładną interpretację ilościową zjawiska lepszej rozpuszczalności polimeru w mieszaninie cieczy niż w składnikach mieszaniny.

Przedyskutowano zależność rozpuszczalności polimeru od niejednorodności molekularnej.

OFCh-10

Frakcjonowanie polimerów na frakcje sumaryczne

Polymer Fractionation into Summaric Fractions

A. BRODA, B. CHODKOWSKA

Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych, Laboratorium Badawcze, Łódź

Badano współzależność między selektywnością frakcjonowania a charakterystyką stanu równowagi faz dla układu polistyren—benzen—metanol. Przeprowadzono frakcjonowanie metodą kolejnych refrakcjonowań oraz metodą sumaryczną. Określono

no zależność stężeń polimeru w fazach i ułamków wagowych frakcji od ilości dodanego nierozpuszczalnika.

Do analizy wyników eksperymentalnych zastosowano uprzednio opracowane metody [A. Broda, B. Gawrońska, T. Niwińska, St. Połowiński, *J. Polymer Sci.* **29**, 183 (1958); **32**, 343 (1958)]. Korzystając z wyników prac nad selektywnością frakcjonowania [A. Broda, *J. Polymer Sci.* **25**, 117 (1957)], przeprowadzono próbę sformułowania metody wyznaczania rzeczywistej funkcji podziału na podstawie wyników eksperymentalnych.

OFCh-11

Równowagi ciecz-para w dwuskładnikowych układach zasad pirydynowych

Liquid-Vapour Equilibria in the Binary System of Pyridine Bases

W. BRZOSTOWSKI, S. MALANOWSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN i Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Jedyna opisana dotychczas w literaturze spektrofotometryczna metoda oznaczania stężeń w dwuskładnikowych układach zasad pirydynowych dawała dokładność rzędu 2–3% i umożliwiała oznaczenie jedynie niektórych zasad obok siebie; autorzy opracowali inną metodę analityczną; stosując interferometr laboratoryjny Zeiss-a uzyskano w całym zakresie stężeń dokładność w oznaczeniu składu rzędu 0,2%.

Stosując własną metodykę zbadano równowagi ciecz—para w układzie pirydyna—2-pikolina. Stwierdzono, że układ jest zeotropowy i wykazuje znaczne odchylenia dodatnie od prawa Raoult'a. Maksymalne wzbogacenie (różnica między składem cieczy i pary) jest rzędu 9% molowych, co tłumaczy powstawanie szerokich frakcji pośrednich na kolumnach technicznych. Podobne wyniki uzyskano w układzie 2-pikolina—2,6-lutydyna, maksymalne wzbogacenie wynosiło 7%.

Zajęto się zagadnieniem nie wyjaśnionego dotychczas tworzenia się podczas destylacji zasad pirydynowych tzw. frakcji trójstopniowej 142°–145°C (3- i 4-pikolina, 2,6-lutydyna). Zbadano równowagę ciecz-para w układzie 3-pikolina — 2,6-lutydyna i stwierdzono tworzenie się azeotropu dodatniego.

OFCh-12

Równowagi fazowe ciecz-para w układzie dwuskładnikowym benzen — heptan

Vapour-Liquid Phase Equilibria in the Binary System

W. BRZOSTOWSKI, K. ZIEBORAK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu i Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Skonstruowano przyrząd do badania równowag fazowych ciecz—para oparty na zasadzie działania ebulliometru Świętosławskiego. Próbkę cieczy pozostającej w równowadze z parą pobierana jest bezpośrednio spod gniazda termometrycznego za pomocą odpowiedniego urządzenia. Umożliwia to całkowite wyeliminowanie błędów,

związanego z przestrzenią szkodliwą. Próbkę kondensatu pary pobierana jest ze specjalnego zbiornika kondensatu pary. Stosując odpowiednie testy stwierdzono, że w przyrządzie nie występują przegrzanie cieczy, przedwczesna kondensacja par, porywanie cieczy ani żadne inne błędy systematyczne.

Zbadano podstawowy dla testowania kolumn rektyfikacyjnych układ benzen-*n*-heptan. Z parametrów równowagi obliczono nadmiary potencjału chemicznego składników oraz nadmiar potencjału termodynamicznego układu. W ten sam sposób przeliczono wszystkie dostępne w literaturze dane dla tego układu, uzyskane przez różnych badaczy na różnych przyrządach. Wyniki obliczeń na podstawie pomiarów własnych świadczą o ich termodynamicznej konsystencji; natomiast przeanalizowane dane doświadczalne innych autorów wykazują dość znaczny rozrzut punktów; ponadto krzywe uzyskane przez poszczególnych badaczy różnią się między sobą.

OFCh-13

Związek między współczynnikami podziału a własnościami czystych substancji

On the Relationship between Partition Coefficient and the Properties of Pure Substances

H. BUCHOWSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa
Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

Wyprowadzone metodami termodynamiki statystycznej wzory na eksces potencjału chemicznego w mieszaninach prowadzą do prostych wyrażeń na współczynniki podziału jako funkcje objętości molowych i energii parowania. Wpływające z tych wzorów wnioski dotyczące szeregu mieszalności cieczy, selektywności rozpuszczalników, optymalnych warunków ekstrakcji, zależności między współczynnikami podziału i współczynnikami selektywności w różnych układach rozpuszczalników i w szeregach homologicznych są zadowalająco zgodne z danymi doświadczalnymi.

OFCh-14

Współczynniki podziału w układach wieloskładnikowych w świetle teorii roztworów prostych i teorii roztworów regularnych

The Partition Coefficients in Multicomponent System

H. BUCHOWSKI, R. LEWANDOWSKI, J. TEPEREK

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa
Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

Współczynniki podziału między dwie fazy ciekłe będące mieszaninami trzech różnych rozpuszczalników są funkcjami składu faz. Kształt zależności związany jest z typem diagramu fazowego charakteryzującym mieszaninę rozpuszczalników. Zaobserwowanych prawidłowości nie można w pełni wyjaśnić ani na podstawie teorii roztworów prostych, ani teorii roztworów regularnych.

OFCh-15

**Z badań nad kinetyką dekarboksylacji kwasów
pirydynokarboksylowych**

**On the Studies of the Kinetics of Decarboxylation of Pyridine-Carboxylic
Acids**

A. BYLICKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN i Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa

Oznaczono stałe szybkości rozkładu w stanie stałym i stopionym w różnych temperaturach kwasów: pikolinowego w zakresie od 127—150°C, kwasu nikotynowego w granicach 235—258°C i izonikotynowego w granicach 218—258°C i obliczono przybliżone wartości energii aktywacji. Do badań kwasu pikolinowego i izonikotynowego w stanie ciekłym poniżej temperatury topnienia zastosowano ich mieszaninę z kwasem nikotynowym bądź z chinoliną.

Przeprowadzono badania nad szybkością rozkładu kwasów: izonikotynowego, 2,4-pirydynodwukarboksylowego, 2,5-pirydynodwukarboksylowego i 2,6-pirydynodwukarboksylowego w stanie stałym i stwierdzono, że reakcje te mają charakter autokatalityczny przebiegając zgodnie ze schematem autokatalizy prostej typu I według J. Zawidzkiego.

Stwierdzono, że przyjmowane dotychczas temperatury topnienia tych kwasów są pozorne i odpowiadają w rzeczywistości ich rozpuszczaniu się w ciekłych produktach rozkładu. Oznaczenie właściwych temperatur topnienia tych kwasów na drodze bezpośrednich pomiarów kriometrycznych nie jest możliwe.

OFCh-16

**Wyznaczanie rachunkowe temperatur topnienia kwasów
pirydynokarboksylowych ulegających rozkładowi termicznemu
w stanie stałym na podstawie badań ich eutektyków z kwasem
pikolinowym**

**Mathematical Determination of the Melting Points of Pyridine Carboxylic
Acids Undergoing Thermal Decomposition in Solid Phase Based on the
Investigation of Their Eutectics with Picolinic Acid**

A. BYLICKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN i Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa

Wykonano badania nad eutektykami dwuskładnikowymi utworzonymi przez kwas pikolinowy z kwasami: nikotynowym, izonikotynowym, dwupikolinowym, lutydynowym i izocynchomeronowym.

Stwierdzono, że mieszaniny te stosują się z dużym przybliżeniem do schematu W. Świątosławskiego podanego dla serii eutektyków doskonałych utworzonych przez dany składnik z serią związków chemicznie podobnych.

Na podstawie znalezionych składów i temperatur krzepnięcia eutektyków obliczono rzeczywiste temperatury topnienia kwasów ulegających termicznemu rozkładowi w stanie stałym stosując równania Malesińskiego.

Dla kwasów: izonikotynowego, dwupikolinowego, lutydynowego i izocynchomeronowego otrzymano wartości przybliżone: 336, 327, 348 i 302°C, a więc znacznie wyższe od pozornych temperatur topnienia przyjmowanych dotychczas w literaturze na podstawie bezpośrednich pomiarów.

Obliczono przybliżone wartości entalpii i entropii krzepnięcia badanych kwasów oraz porównano z wynikami obliczeń otrzymywanymi przy zastosowaniu równania Schródera.

OFCh-17

Kriometryczne badanie czystości substancji ulegających rozkładowi w temperaturze topnienia

Cryometric Examination of Purity of Substances Decomposing at the Melting Temperature

A. BYLICKI, T. PLEBAŃSKI

*Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych
Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

Rozważono możliwość zastosowania pomiarów kriometrycznych do oznaczania stopnia czystości substancji ulegających rozkładowi termicznemu w pobliżu temperatury topnienia.

Zaproponowano dwie metody polegające na:

1) wyznaczaniu ustalonego punktu lub odcinka na krzywej krzepnięcia badanej substancji w mieszaninie z odpowiednio dobranym składnikiem tworzącym z nią eutektyk doskonały;

2) badaniu krzywej krzepnięcia eutektyku przy użyciu kriometru dylatometrycznego Świątosławskiego, stosując pomiary bezwzględne lub porównawcze.

Metody te zastosowano do oznaczania czystości kwasów pirydynokarboksylowych i innych łatwo rozkładających się kwasów organicznych oraz niektórych soli nieorganicznych jak chloran i nadchloran potasu i inne.

OFCh-18

Analiza termiczna układów dwuskładnikowych zawierających czteronitrometan

Thermal Analysis of Binary Systems Containing Tetranitromethan

W. CETNER, M. MACIEJEWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Drogą analizy termicznej zbadano następujące układy dwuskładnikowe: czteronitrometan—benzen, czteronitrometan—nitrobenzen, czteronitrometan—p-nitrotoluen, czteronitrometan—α i β o-nitrotoluen, czteronitrometan—α-nitronaftan, czteronitrometan—m-dwunitrobenzen, czteronitrometan—α-trójnitrotoluen (trotyl), cztero-

nitrometan—trójnitrofenylometylnitroamina (tetryl). Używany do analizy czteroni-trometan otrzymywano przez nitrowanie acetylenu w obecności azotanu rtęci.

OFCh-19

Polarograficzna redukcja jonu tropyliowego (cykloheptatrienyłowego)

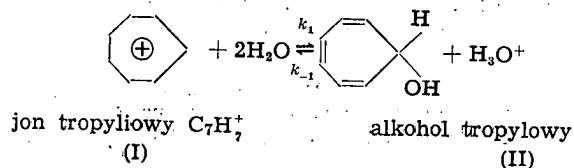
Polarographic Reduction of the Tropylium (Cycloheptatrienylum) Ion

J. CHODKOWSKI, P. ZUMAN

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN (J. Ch.)
Warszawa

Polarografický ústav Československé akademie věd, Praha (P. Z.)

Polarograficznie można wyznaczyć stałe szybkości k_1 i k_{-1} reakcji:



gdyż (II) nie jest polarogr. aktywny, prąd zaś graniczny jednoelektronowej, nieodwracalnej redukcji (I) w roztworach o odpowiednich pH ograniczony jest kinetyką tej reakcji (Zuman P., Chodkowski J., Potěšilová H., Šantavy F., *Nature*, 182, 1535 (1958)).

W dalszych badaniach stwierdziliśmy, że jeżeli stęż. I w buforach kwaśnych przekracza wartość ok. $1,7 \cdot 10^{-4}$ m, na krzywej polarogr. obok fali obserwowanej w roztw. rozcieńczonych (i_{a1}) pojawia się druga fala (i_{a2}). Dalszy wzrost stęż. (I) nie powoduje zmian wysokości fali (i_{a1}), natomiast rośnie fala druga. Przy stęż. $4,3 \cdot 10^{-3}$ m fala ta osiąga wysokość graniczną, pojawia się zaś trzecia fala (i_1). Potencjały półfali w roztw. $1,2 \cdot 10^{-3}$ m (I) (nasyc. el. kal.).

Fala	Brittona i Robinsona, pH 2,4	octanowy, pH 4,0
i_{a1}	-0,165	-0,21'
i_{a2}	-0,235	-0,25
i_1	-0,285	-0,315

Gdy stęż. I przekracza wartość $7,10 \cdot 10^{-4}$ m, suma fal $i_{a1} + i_{a2} + i_1$ osiąga maksimum, a dalszy wzrost stężenia powoduje pojawienie się i wzrost nowej fali i_2 przy potencjale -0,65 V.

Metodami polarografii klasycznej i impulsowej, oscylopolarografii oraz badaniami krzywych $i-t$ prądu chwilowego i średniego i krzywych elektrokapilarnych wykazaliśmy, że fala i_{a2} , i_{a1} i i_1 są adsorpcyjne i odpowiadają trzem typom procesów adsorpcyjnych, różniących się szybkością powstawania adsorbentu i jego własnościami. Powierzchnia, jaką zajmuje zredukowany pierścień siedmioczłonowy na elektrodzie, obliczona z danych polarogr. wynosi 29 Å^2 , obliczona dla symetrycznego pierścienia tropyliowego z promieni kowalencyjnych atomów i długości wiązań: 22 Å^2 .

OFCh-20

Polimeryzacja ϵ -kaprolaktamu w rozpuszczalnikach wobec Na i CO₂

Polymerization of ϵ -Caprolactame in Solvents in the Presence of Na and CO₂

S. CHRZCZONOWICZ, M. WŁODARCZYK

Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki, Łódź

Badania procesu polimeryzacji kaprolaktamu wobec sodu metalicznego zapoczątkowane przez Hanforda i Joyce i kontynuowane przez szereg badaczy dotyczą polimeryzacji blokowej, przy tym ogólnie się twierdzi, że w tym przypadku reakcja polimeryzacji ma charakter jonowy.

Chrzczonowicz stwierdził, że polimeryzacja kaprolaktamu zachodzi również w rozpuszczalnikach niepolarnych wobec Na i CO₂.

Dalsze badania tego procesu wykazały, że polimeryzacja kaprolaktamu w rozpuszczalnikach wobec Na i CO₂ zachodzi powyżej temperatury 110° i osiąga maksimum wydajności około temperatury 170°. Poniżej temperatury 110° polimeryzacja nie zachodzi, natomiast z rozpuszczalnika wytrąca się produkt rozkładający się poniżej 110° na kaprolaktam i CO₂.

W pracy referowanej ustalono budowę tego produktu i wyjaśniono jego działanie katalityczne oraz zbadano zależność stopnia polimeryzacji, postępu reakcji i zawartości oligomerów od ilości katalizatora, czasu reakcji i rodzaju rozpuszczalnika.

OFCh-21

Badania nad warunkami garbowania elektroosmotycznego

Investigation on Conditions of Electroosmotic Tanning Process

M. CZERNIAWSKI, E. KOSIŃSKI

*Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń
Wieczorowa Szkoła Inżynierska, Bydgoszcz*

Budowa garbników jak też podstawy teoretyczne procesu garbowania nie są dotychczas dokładnie zbadane. Jedną z trudności w rozwiązaniu tych problemów jest nietrwałość garbników oraz długotrwałość przebiegu procesu garbowania, wynosząca w niektórych przypadkach aż 50 dni. Celem przyspieszenia procesu garbowania przeprowadzono badania nad warunkami garbowania elektroosmotycznego.

Proces garbowania elektroosmotycznego przeprowadzano w naczyniu podzielonym za pomocą membran z płótna gumowanego na trzy części. W częściach zewnętrznych znajdowały się elektrody, zaś w środkowej umieszczono badane próbki.

Przebieg garbowania był następujący: surowiec przygotowany w sposób przewidziany zgodnie z normami polskimi poddawano dodatkowemu oczyszczaniu w polu elektrycznym (elektroforetycznemu), a następnie umieszczano w roztworze ekstraktu mimoszowego i poddawano garbowaniu przy użyciu prądu stałego.

Zmieniając napięcie, natężenie i czas garbowania elektroosmotycznego opracowano warunki, przy zachowaniu których proces całkowitego przegarbowania prze-

biega najkrócej. Zgodnie z otrzymanymi danymi stwierdzono, że już po upływie 6-godzinnej garbowania elektroosmotycznego i dodatkowym dogarbowywaniu w warunkach normalnych można uzyskać gotowy produkt po upływie 3 dni. Przeprowadzone analizy chemiczne wskazują na dobrą jakość otrzymanego produktu.

OFCh-22

Spektrofotometryczne badania chemiluminescencji etylolucygeniny z acetonem

Spectrophotometric Investigations of the Lucigenin with Acetone Reaction

Z. CZERWIK, K. KOŁODZIEJCZAK

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Zbadano spektrofotometrycznie zmiany widma absorpcyjnego w reakcji lucygeniny z acetonem w środowisku alkalicznym. Pomiarów obejmowały zakres od 350 ÷ 362 mμ i odnosiły się do roztworów alkoholowo-wodnych. W poszczególnych seriach zmieniano stężenia luminoforu, wodorotlenku sodowego i acetonu. Analiza uzyskanych wyników wskazuje na etapowy charakter przebiegu reakcji, zależnych od pH środowiska.

Znaleziono maksimum absorpcji odpowiadające produktom reakcji, którego długość fali $\lambda = 357 \text{ m}\mu$, a molowy współczynnik ekstynkcji $\epsilon = 6,96 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$.

OFCh-23

Nowe reakcje chemiluminescencji lucygeniny w fazie ciekłej

New Chemiluminescent Reactions of Lucigenin in Solution

Z. CZERWIK, W. REIMSCHUSSEL

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Wykrycie reakcji chemiluminescencji lucygeniny z acetonem przez K. Kołodziejczaka stało się punktem wyjścia do poszukiwań nowych czynników chemiluminescencyjnych. Znaleziono szereg nie opisanych w literaturze reakcji lucygeniny przebiegających w nieobecności H_2O_2 . Wykonano próby z takimi substancjami jak: ketony, alkohole, etera oraz chloro- i bromo-benzen. Wszystkie te związki w środowisku alkalicznym biorą udział w reakcji z lucygeniną, czemu towarzyszy emisja promieniowania widzialnego i zmiana barwy roztworu. Podobne reakcje dają aminy, które nie wymagają dodatku NaOH.

Procesów tych nie można wytłumaczyć obecnością tlenu powietrza w roztworze.

Zaproponowano ogólny schemat tych reakcji, zgodnie z którym luminescencja związana jest z przegrupowaniem wiązań w cząsteczce lucygeniny.

OFCh-24

- Sorpcja par polarnych reagentów a zawartość tlenowych grup reaktywnych w węglach kamiennych
- Sorption of Polar Reagent Vapours and Content of Reactive Oxygenous Groups in Coals

L. CZUCHAJOWSKI, M. LASOŃ, M. ŻYŁA
*Katedra Chemii Górniczej Akademii Górniczo-Hutniczej
Zakład Mechaniki Górotworu PAN, Kraków*

Na odgazowanych i przepłukanych helem próbkach węgla o wzrastającym stopniu uwęglenia i zmiennej zawartości grup karboksylowych, hydroksylowych i karbonylowych sorbowano parę wodną i metanol w temperaturze pokojowej.

Izotermy sorpcji wyznaczano mierząc objętość adsorbatu, który odparował z kapilary pomiarowej. Wyniki opracowywano stosując teorię BET i interpretowano korelację między ilością zaadsorbowaną w warstwie monomolekularnej a teoretyczną wartością sorpcji obliczoną przy założeniu, że jest ona wynikiem tworzenia wiązań chelatowych między reaktywnymi grupami tlenowymi węgla a grupami polarnymi adsorbatu.

Stwierdzono interesujące zbieżności dla węgla młodszych.

OFCh-25

Azeotropia w układach czteroskładnikowych dodatnio-ujemnych

Azeotropy in Quaternary Positive-Negative Systems

A. GALSKA-KRAJEWSKA
*Instytut Chemii Fizycznej PAN
Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa*

Stwierdzono doświadczalnie po raz pierwszy, że w układach czteroskładnikowych może występować ekstremum temperatur wrzenia II rodzaju, tzn. zjawisko azeotropii dodatnio-ujemnej.

Opracowano metodę badań ebuliometrycznych tego rodzaju układów i oznaczono doświadczalnie skład i temperaturę wrzenia azeotropu czteroskładnikowego, utworzonego przez kwas octowy, pirydynę, nonan i etylbenzen.

Zbadano przebiegi destylacji mieszanin czteroskładnikowych utworzonych przez wyżej wymienione substancje. Rozpatrzono je, posługując się jako modelem układu — czworosićianem foremnym. Na modelu można wyznaczyć pewne obszary stężeń odpowiadające mieszaninom, których destylacja przebiega w sposób anormalny. Zjawisko to polega na występowaniu raptownych spadków temperatury kondensacji w czasie przebiegu destylacji prowadzonej w ustabilizowanych warunkach (stały stopień odcisku i ustalone warunki cieplne). Liczba frakcji głównych otrzymanych w czasie destylacji „anormalnej” jest większa od maksymalnej liczby frakcji, które można otrzymać podczas zwykłej destylacji mieszaniny czteroskładnikowej.

OFCh-26

Agregacja zawiesin gliny pod wpływem polielektrolitów

Aggregation of Clay Suspensions by Means of Polyelectrolytes

D. GAWOROWSKA, L. HUPPENTHAL, A. ULIŃSKA

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Badano na glinie z Grębocina zdolność agregacyjną poliwinylu-sulfonianu sodowego, poliakryloamidu oraz ich kopolimerów w składzie:

Poliakryloamid: poliwinylsulfonian

kopolimer I 85 : 15%

„ II 65 : 35%

„ III 39 : 61%

Zdolność agregacyjną polimerów podano w procentowej zmianie gęstości sedimentu w stosunku do gęstości sedimentu gliny bez czynnika agregującego.

Wykreślono zmiany gęstości zsedymetowanej gliny w zależności od stężenia polimeru.

Wyniki porównano z wnioskami Michaelisa i przedyskutowano pozorną sprzeczność wyników.

OFCh-27

Uogólnienie teorii AIM CI w oparciu o reguły Slatera dla orbitali atomowych

A Generalization of AIM CI Theory, Based on Slater's Rules for Atomic Orbitals

A. GOŁĘBIEWSKI

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Rozwinięto teorię AIM CI dla układów elektronów pi. Oparto się przy tym na założeniu, że orbitale atomowe Slatera należy stosować jedynie w połączeniu z wszystkimi podanymi przez niego regułami.

Podano uproszczony schemat rachunkowy dla omawianej teorii, umożliwiający w prosty sposób uwzględnienie całek 3- i 4-centrycznych. Zerowym przybliżeniem zaproponowanej teorii jest teoria ASMO CI, pierwszym zaś przybliżeniem teorii AIM CI. Uzyskano zatem zarazem uproszczony schemat rachunkowy dla tych teorii.

Charakterystyczną cechą uzyskanych wzorów jest to, że wzory na niediagonalne elementy macierzy energii otrzymuje się przez proste zadziałanie pewnymi liniowymi operatorami na diagonalne elementy macierzy energii.

Przedyskutowano następnie wpływ różnic elektronegatywności węgla i wodoru na wartości własne energii. Teorię zilustrowano na przykładzie drobin y etylenu.

OFCh-28

Pewne uogólnienie teorii rezonansowego przekazywania energii między drobinami organicznymi o wiązaniach podwójnych

A Generalized Theory of Energy Transfer between Conjugated Organic Molecules

A. GOŁĘBIEWSKI, A. WITKOWSKI

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Dotychczasowe teorie rezonansowego przekazywania energii między drobinami prowadziły do wniosku, że prawdopodobieństwo przekazania energii z drobin y do drobin y jest proporcjonalne do R^{-6} , gdzie R jest odległością między drobinami. W oparciu o teorię ASMO opracowano prostą teorię przekazywania energii słuszną także dla odległości między drobinami porównywalnych z rozmiarami drobin y. Podano prosty sposób wyznaczania położenia obu drobin, przy których niemożliwe jest przekazywanie energii między drobinami.

OFCh-29

Wpływ pola elektrycznego elektrody na kinetykę reakcji chemicznej poprzedzającej stadium przejścia elektronu w przypadku podstawionych benzaldehidów

Influence of the Electric Field Around the Electrode on the Kinetics of the Chemical Reaction Proceeding the Electron-Transfer Step. Case of Substituted Benzaldehydes

Z. R. GRABOWSKI, E. T. BARTEL

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Porównanie anomalii procesów redukcji *p*-dwumetyloamino-, *p*-amino- oraz *p*-hydroksybenzaldehydu wskazuje, że proton przyłącza się do grupy karbonylowej. Przesunięcie punktu reaktywnego w cząsteczce oraz zmiana wielkości stałej równowagi może następować pod wpływem silnego pola elektrycznego w warstwie podwójnej. Indukowany moment dipolowy powstający w polarnej cząsteczce zorientowanej w polu elektrycznym zwiększa zasadowe własności grupy karbonylowej.

Hipotezę tę potwierdza wzrost prądu kinetycznego rekombinacji w miarę rozcieńczania elektrolitu, tj. w miarę zwiększania natężenia pola elektrycznego w rozmytej części warstwy podwójnej.

OFCh-30

**Nowa metoda oznaczania współczynników załamania światła
układów ciecz-para w obszarze krytycznym**

**A New Method of Determination of the Refractive Indices of Binary
Systems Liquid-Gas, in the Region of Critical Point**

T. GUETHNER

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

W oszlifowanej zewnętrznie kapilarze (w przekroju poprzecznym kwadrat) o za-
czernionych ścianach bocznych, zawierającej układ ciecz — para i umieszczo-
nej w świetle rozproszonym powstaje obraz ciemnych smug wzdłuż wewnętrznego
otworu kapilary. W zależności od fazy wypełniającej kapilarę szerokość ciemnych
smug jest różna. Z różnic tych wnioskuje się o różnym współczynniku załamania
światła i o różnej gęstości obu faz substancji wypełniającej kapilarę. Współczyn-
nik załamania danej fazy oblicza się z zależności między długością boku kwadratu,
średnicą kapilary, szerokością ciemnych smug i współczynnikiem załamania szkła
kapilary.

W opisany sposób obliczono współczynniki załamania układu ciecz — para
eteru etylowego. Otrzymane wyniki wykazują dobrą zgodność z wynikami otrzy-
manymi innymi sposobami. Błąd systematyczny w obliczeniach, spowodowany nie-
prawidłowością przekroju kołowego otworu kapilary, usunięto drogą porównaw-
czego cechowania substancją o dobrze znanym współczynniku załamania. Dokład-
ność wyznaczenia współczynnika załamania wynosi około 0,003—0,0015 jego war-
tości bezwzględnej.

OFCh-31

**Przewodnictwo elektryczne kwasu salicylowego i bezwodnika
kwasu ftalowego w fazie stałej**

Conductivity of Salicylic Acid and Phtalic Acid Anhydride in Solid State

K. GUMIŃSKI, B. GRZYBOWSKA, T. HEYDEL

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

W ramach badań półprzewodników organicznych zmierzono zależność tempe-
raturową przewodnictwa kwasu salicylowego i bezwodnika kwasu ftalowego w sta-
nie polikrystalicznym, stwierdzając eksponencjalną zależność przewodnictwa tych
związków od temperatury.

Przewodnictwo mierzono przez porównanie spadku napięcia na badanych prób-
kach i oporach wzorcowych. Z uzyskanych danych doświadczalnych określono ter-
miczną energię aktywacji. Wynosi ona dla kwasu salicylowego 5,0 eV, a dla bez-
wodnika kwasu ftalowego 4,2 eV.

W obu przypadkach stwierdzono zgodność termicznej energii aktywacji z optycz-
ną, określoną z widma absorpcyjnego w roztworach tych związków, co świadczyłoby
o samoistnym i elektronowym charakterze przewodnictwa.

OFCh-32

Ekstrapolacja refrakcji właściwej substancji rozpuszczonej do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego

Extrapolation of the Specific Refraction of Dissolved Compound to Infinitely High Dilution

J. HURWIC

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Warszawa

Mierzono gęstość rozcieńczonych roztworów aniliny w benzenie i w czterochloroku węgla o różnych stężeniach oraz współczynnik załamania tych roztworów dla linii D światła sodowego. Stwierdzono, iż gęstość oraz kwadrat współczynnika załamania światła są funkcjami liniowymi ułamka wagowego aniliny w roztworze.

Oznaczmy: w — ułamek wagowy, d — gęstość, n — współczynnik załamania światła, r — refrakcja właściwa. Wielkości odnoszące się do rozpuszczalnika oznaczmy wskaźnikiem „1”, odpowiednie wielkości dla substancji rozpuszczonej — wskaźnikiem „2” dla roztworów zaś — wskaźnikiem „12”. Wtedy zaobserwowane zależności można wyrazić równaniami: $d_{12} = d_1 (1 + \alpha w_2)$ i $n_{12}^2 = n_1^2 (1 + \beta w_2)$, gdzie α i β są to odpowiednie współczynniki. Po założeniu, że podane zależności są normalne oraz że $r_{12} = r_1 \cdot w_1 + r_2 \cdot w_2$, dochodzimy do następującego wzoru na refrakcję substancji rozpuszczonej w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim: $r_{2\infty} = r_1(1 - \alpha) + K\beta n^2$, gdzie $K = \frac{3}{d_1(n_1^2 + 2)^2}$.

Posługiwanie się wyprowadzonym wzorem jest znacznie dogodniejsze niż ekstrapolacja graficzna, którą zwykle stosuje się w dokładnych pomiarach momentu dipolowego czasteczek.

OFCh-33

Odchylenia prężności pary nasyconej, stałej dielektrycznej, polaryzacji elektrycznej i gęstości od addytywności dla pewnych dwuskładnikowych organicznych układów ciekłych

Deviations of Saturated Vapour Pressure, Dielectric Constant, Electric Polarization, and Density from Additivity in the Case of Certain Binary Liquid Systems

J. HURWIC, J. MICHALCZYK

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Warszawa

Mierzono stałą dielektryczną, współczynnik załamania światła i gęstość następujących układów ciekłych: 1) $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOCH}_3$, 2) $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$, 3) $\text{CHCl}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$, 4) $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CH}_3\text{COOCH}_3$ i 5) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{COOCH}_3$ w różnych stężeniach i różnych temperaturach oraz według danych z literatury zestawiono te same wielkości dla innych dwuskładnikowych układów organicznych.

Stwierdzono: 1) istnienie układów niedoskonałych nie spełniających reguły Δp , $\Delta \epsilon < 0$, gdzie Δp i $\Delta \epsilon$ oznaczają odpowiednio odchylenia od addytywności prężności

pary nasyconej i stałej dielektrycznej; 2) istnienie układów niedoskonałych, nie spełniających reguły $\Delta\rho \cdot \Delta d < 0$, gdzie Δd — odchylenie gęstości od addytywności; 3) występowanie dodatnich odchylen polaryzacji od addytywności dla mieszanin składnika polarnego z niepolarnym niezależnie od znaku odchylen od prawa Raoulta.

Podano próbę wytłumaczenia zaobserwowanych zależności różnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i różnymi stosunkami przestrzennymi.

OFCh-34

Dielektryczne badania tautomerii β -aminowinyloketonów

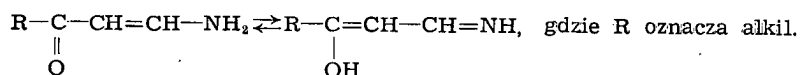
Dielectric Investigations of the Tautomerism of β -Aminovinylketones

J. HURWIC, J. RADZIKOWSKI, J. DĄBROWSKI

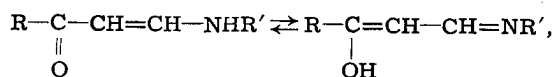
Katedra Chemii Fizycznej i Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Mierzono w temp. 20° stałą dielektryczną ϵ kilkuprocentowych roztworów β -aminowinyloketonów w benzenie. Stwierdzono, iż ϵ zmniejsza się z upływem czasu, początkowo liniowo z dużą szybkością, i po kilku godzinach osiąga stałą wartość.

W przypadku nie podstawionych przy azocie alkilo- β -aminowinyloketonów pomiary te potwierdzają występowanie wykrytej badaniami refraktometrycznymi i spektrofotometrycznymi przemiany tautomerycznej:



W przypadku alkilo- β -alkiloaminowinyloketonów stwierdzono po raz pierwszy (nie wykrytą refraktometrycznie) przemianę tautomeryczną:



gdzie R' oznacza również alkil.

OFCh-35

Mikrokalorymetryczne badania kinetyki enolizacji

Microcalorimetric Studies on Enolization Kinetics

B. JAKUSZEWSKI, M. ŁAŻNIEWSKI

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Łódź

Metoda mikrokalorymetrii dynamicznej pozwala obok globalnego efektu cieplnego uzyskać krzywe kinetyczne badanego procesu termicznego. Badając enolizację acetylooctanu etylu i benzoilooctanu etylu w benzenie, znaleziono krzywe odpowiadające ściśle procesowi monomolekularnemu. Natomiast w przypadku acetyloacetonu w benzenie i acetylooctanu etylu w alkoholu etylowym i w heksanie zna-

- leżono krzywe odpowiadające kinetyce złożonego procesu. Na przykładzie estru acetylooctowego w heksanie wykazano, że kinetyka efektu cieplnego odpowiada dwóm jednocząsteczkowym procesom następczym typu $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ o różnych stałych szybkości, przy czym $k_1 > k_2$.
- Przyjęto że pierwszy z tych procesów odpowiada izomeryzacji keton \rightarrow enol. Co do drugiego procesu, wysunięto hipotezę, że jest on związany z przemianą formy enolowej z wytworzeniem zamkniętej struktury chelatowej. Oba te procesy są egzotermiczne. Analiza sumarycznej krzywej efektu ciepła go pozwala obliczyć efekt cieplny obu tych procesów.

OFCh-36

Mikrokalorymetryczne pomiary ciepła enolizacji

Microcalorimetric Measurements of Enolization Heat

B. JAKUSZEWSKI, M. ŁAŻNIEWSKI
Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Łódź

Metodą mikrokalorymetrii dynamicznej zmierzono ciepło enolizacji kilku β -dwuketonów w benzenie i w alkoholu etylowym. Jak wiadomo, rozpuszczenie β -dwuketonów w rozpuszczalnikach organicznych połączone jest w większości przypadków z przesunięciem równowagi ketoenolowej w kierunku enolizacji, przy czym w roztworze ustala się stan równowagi charakterystyczny dla danego rozpuszczalnika. Izomeryzacja keton \rightarrow enol zachodząca w roztworze połączona jest z efektem cieplnym, który może być mierzony mikrokalorymetrycznie.

Na podstawie danych dotyczących stopnia enolizacji badanych związków w stanie czystym i w roztworze uzyskano następujące dane na ciepło enolizacji:

Acetylooctan etylu w roztworze benzenowym 1,68 kcal/mol, w roztworze alkoholowym 2,15 kcal/mol.

Benzoilooctan etylu w roztw. benzenowym 1,96 kcal/mol.

Acetyloaceton w roztw. benzenowym 2,60 kcal/mol.

OFCh-37

Z badań nad termochemią przegrupowania benzydynowego

Studies of Benzidine Rearrangement Thermochemistry

B. JAKUSZEWSKI, J. MOKRZAN
Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Łódź

Metodą mikrokalorymetrii dynamicznej zmierzono ciepło rozpuszczania hydrazobenzenu w kwasie octowym $Q_1 = -22,8$ cal/g, sumę ciepła przegrupowania i tworzenia octanu benzydyny w kwasie octowym $Q_2 + Q_3 = +154,5$ cal/g oraz sumę ciepła rozpuszczania benzydyny i tworzenia octanu benzydyny w kwasie octowym $Q_4 + Q_5 = 63,5$ cal/g.

Mikrokalorymetryczne pomiary wykazały, że reakcja przegrupowania hydrazobenzenu w kwasie octowym jest reakcją pierwszego rzędu, której półokres wynosi średnio 23,5 minuty.

Na podstawie oznaczonych efektów cieplnych obliczono z cyklu termochemicznego hipotetyczny efekt przegrupowania hydrazobenzenu w benzydynę w stanie stałym $Q_6 = 12,5$ kcal/mol.

OFCh-38

Badania nad kinetyką rozkładu stężonych roztworów H_2O_2 przez proszki węgla kamiennych

Studies on the Kinetics of the Decomposition of Concentrated Hydrogen Peroxide Solutions by Coal Powders

J. KAWĘCKA, J. KŁOSIŃSKA-DRWAŁOWA, M. LASOŃ

*Katedra Chemii Górniczej A. G. H. Akademii Górniczo-Hutniczej
Zakład Mechaniki Górotworu PAN, Kraków*

Badano izotermiczne oddziaływanie roztworów H_2O_2 o stężeniach od 5 do 20% na proszki węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia w zakresie temperatur 10 — 90°C.

Wyznaczano krzywe szybkości rozkładu H_2O_2 i krzywe szybkości równoczesnego wydzielania CO_2 i CO.

Wyniki wiązano z zawartością tlenowych grup reaktywnych w węglu i z zawartością oraz formą występowania żelaza.

Podjęto próbę znalezienia związku między uzyskanymi wynikami a skłonnością węgla do samozapalności.

OFCh-39

Ekstrakcyjne rozdzielanie mieszanin nitroanilin

The Separation of o-and p-Nitroaniline by Extraction Method

W. KEMULA, H. BUCHOWSKI, W. PAWŁOWSKI

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa
Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

Z mieszaniny nitroanilin powstającej w wyniku amonolizy oleju eutektycznego nitrochlorobenzenów można wydzielić o- i p-nitroaniliny o wysokiej czystości, stosując ekstrakcję rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu siarkowego.

OFCh-40

Badanie mechanizmu elektroredukcji chlorowcopochodnych cykloheksanu

The Investigation into the Mechanism of Electroreduction of Cyclohexane Halogen Derivatives

W. KEMULA, A. CISAK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

W trakcie badania chlorowcopochodnych cykloheksanu wykryto nowy rodzaj prądów polarograficznych: w niskich temperaturach ma on własności prądu adsorpcyjnego, a ze wzrostem temperatury stopniowo nabiera własności prądu kinetycznego. Czynnikiem określającym wielkość tego prądu jest szybkość desorpcji produktów reakcji z powierzchni elektrody.

Stwierdzono istnienie nowego rodzaju mechanizmu elektroredukcji. Jego cechą charakterystyczną jest to, że substrat reakcji ulega redukcji w stanie zaadsorbowanym; jednocześnie adsorpcja substratu ułatwia redukcję zmniejszając energię aktywacji procesu. Powoduje to przesunięcie potencjałów redukcji w stronę wartości bardziej dodatnich.

Ustalono, że mechanizmy redukcji różnych stereoizomerów tego samego izomeru związku organicznego mogą być różne.

OFCh-41

Reaktywność węglowodorów aromatycznych w tripletowym stanie wzbudzonym

The Reactivity of Aromatic Hydrocarbons in Triplet Excited State

W. KEMULA, A. GRABOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Benzen nasycony NO absorbuje promieniowanie ultrafioletowe w obszarze 2800 — 3400 Å. Efekt ten, analogiczny do obserwowanego w obecności O₂, uznano za absorpcję wzbronioną T—S₀ benzenu, możliwą w polu paramagnetycznej cząsteczki O₂ i NO. Promieniowanie ultrafioletowe pochłaniane w akcie absorpcji wzbronionej jest czynne fotochemicznie i odpowiada reakcji dwurodnikowego stanu tripletowego benzenu z tlenkiem azotu. Metodą badania widm absorpcyjnych stwierdzono, że powstają dwa produkty trwałe, z których przynajmniej jeden jest związkiem izo-nitrozo, zawierającym grupę NOH. Obydwa produkty mają własności kwasowe, pK jednego z nich wynosi około 7.

Analogiczny efekt zaobserwowano, badając absorpcję roztworów naftalenu nasyconych NO. Reakcja fotochemiczna przebiega tu znacznie szybciej.

OFCh-42

Polarograficzne badania nitroalkoholi alifatycznych

Polarographic Behaviour of Aliphatic Nitroalcohols

W. KEMULA, A. VINCENZ, J. CHODKOWSKI
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zbadano polarograficzne zachowanie się nitroalkoholi alifatycznych I—IV i w celu porównania związku V. Potencjały półfali w roztw. buforowych Brittona i Robinsona (nasyc. el. kal.):

L.p.	pH:	2,0	5,0	7,0	9,5
I. 2-nitro-2-metylopropanol-1		—0,80	—0,85	—0,93	—1,00
II. 2-nitro-2-etylopropandiol-1,3		—0,75	—0,83	—0,92	—0,93
III. 2-nitro-2- <i>n</i> -propylopropandiol-1,3		—0,71	—0,78	—0,87	—0,96
IV. 2-nitro-2-hydroksymetylo-propandiol-1,3		—0,75	—0,85	—0,91	—0,96
V. 2-nitro-2-etylo-1,3-dwuchloropropan		—0,56	—0,69	—0,80	—0,92

Zw. I badali Seagers i Elving w buf. Mc Ilvaine'a [(*J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3241 (1950))]; zw. II—V badaliśmy po raz pierwszy.

Fale zw. I—IV maleją ze wzrostem pH (równowaga po zakwaszeniu ustala się po kilkunastu godz., po ponownym zakwaszeniu fala rośnie jeszcze wolniej). Krzywe i vs pH mają formę krzywych dysocjacji. Wysokości fal maleją do połowy przy małym pH: 8,2 (I); 8,8 (II); 9,5 (III i IV). Fale mają w całym zakresie pH charakter dyfuzyjny. Wykonane doświadczenia poddają w wątpliwość tłumaczenie spadku fali nitrozwiązków alifatycznych w roztw. alkalicznych powstawaniem formy aci, ponieważ badane związki są trzeciorzędowe.

OFCh-43

Mikrokalorymetryczne badania reakcji etylolucygeniny z H_2O_2
w obecności pirydyny, alkoholu etylowego i acetonu

Microcalorimetric Investigations of the Lucigenin with H_2O_2 Reaction
in the Presence of Pyridine, Ethyl Alcohol or Acetone in Solution

K. KOŁODZIEJCZAK
Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Za pomocą mikrokalorymetru adiabatyicznego metodą dynamiczno-adiabatyczną wykonano pomiary ciepła reakcji utleniania etylolucygeniny nadtlakiem wodoru w środowisku alkalicznym w obecności pirydyny, alkoholu etylowego i nowego „katalizatora chemiluminescencji” — acetonu.

Pomiary miały charakter kinetyczny i porównawczy w stosunku do zachodzącego w tych warunkach równolegle procesu rozpadu H_2O_2 . Wyniki badań mikrokalorymetrycznych doprowadziły do nowych obserwacji wizualnych, wysunięcia zastrzeżeń co do podawanego schematu reakcji chemiluminescencyjnej oraz interpretacji roli katalizatora w procesie chemiluminescencji.

OFCh-44

Aceton jako nowy czynnik chemiluminescencyjny lucygeniny

Acetone as a New Chemiluminescent Agent

K. KOŁODZIEJCZAK

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Badając chemiluminescencję etylolucygeniny w obecności katalizatorów stwierdzono, że aceton jest nie tylko dobrym katalizatorem tej reakcji w dotychczasowym zrozumieniu, ale także nowym czynnikiem chemiluminescencyjnym.

Reakcja acetonu z lucygeniną w alkalicznym wodnym środowisku związana jest z dość silną chemiluminescencją, przy tym otrzymuje się produkt o zabarwieniu niebieskim. Emisji promieniowania nie można wytłumaczyć obecnością rozpuszczonego w roztworze tlenu powietrza.

Dodanie H_2O_2 do produktu nowej reakcji powoduje zmianę barwy produktu z niebieskiej na pomarańczową, a zatem taką, jaką otrzymuje się w wyniku bezpośredniego zmieszania alkalicznego roztworu lucygeniny z H_2O_2 i acetonem.

Należy podkreślić duże znaczenie odkrytej reakcji ze względów następujących:

- 1) stanowi ona wyłom w dotychczasowym ujmowaniu reakcji chemiluminescencyjnej jako wyłącznie procesu utleniania;
- 2) powstające barwne produkty umożliwiają badanie przemian luminoforu spektrofotometrycznie w zakresie widzialnym;
- 3) rzuca ona nowe światło na rolę „katalizatora” w chemiluminescencji.

OFCh-45

Badanie polarograficznej aktywności kumulenów

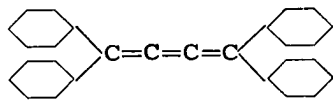
Studies on the Polarographic Activity of Cumulenes

J. KORNACKI

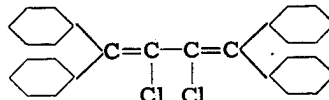
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

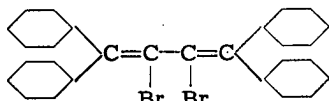
Zbadano i opisano polarograficzne zachowanie się szeregu kumulenów, nie badanych dotychczas polarograficznie. Stwierdzono, że czterofenylobutatrien (I); 2,3-dwuchloroczwierofenylobutatrien (II); 2,3-dwubromoczwierofenylobutatrien (IIa); 1,4-dwufenylo 1,4-dwubutylobutatrien (III) ulegają redukcji polarograficznej w roztworach zawierających 75% dioxanu lub 96% etanolu oraz odpowiednio jodek czterocyjankowy lub chlorek litu jako elektrolity podstawowe.



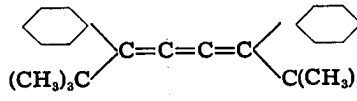
I



II



IIa



III

Wyrażono przypuszczenie, że w przypadku I oraz III ulega redukcji wiązanie podwójne według mechanizmu Hoiytinka [*Rec. trav. chim.*, **73**, 895 (1954); *ibid.*, **73**, 355 (1954)]. W przypadku II i IIa produktem redukcji jest węglowodór zgodnie z mechanizmem Stackelberga i Strackego [*Z. Elektrochem.*, **53**, 118 (1949)].

OFCh-46

Struktura kapilarna węgla w świetle sorpcji substancji polarnych z roztworów wodnych

Capillary Structure of Coals in the Light of Polar Substances Sorption from Aqueous Solutions

A. KORTA, M. LASOŃ

Katedra Chemii Górniczej Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Wyznaczono izochrony sorpcji *p*-krezolu z roztworów wodnych na wityrtach węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia w zależności od wielkości ziarna węglowego.

Znaleziono, że w szerokim zakresie wielkości ziaren i czasów adsorpcji dla wszystkich węgla z wyjątkiem długopłomiennych stosunek rzędnych izochron dla tych samych stężeń roztworu jest stały i równy odwrotności stosunku średnich promieni ziaren węglowych.

Warunkiem występowania zauważonych prawidłowości jest płytkie wnikanie cząsteczek *p*-krezolu w głąb ziaren węgla. Koloid węglowy przedstawia z tego punktu widzenia układ kawernowy trudno dostępny dla cząsteczek *p*-krezolu.

OFCh-47

Termodyfuzja mieszanin cieczy organicznych

Thermal Diffusion of the Organic Liquid Mixtures

E. KOTLEWSKA

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Łódź

Zaprojektowano kolumnę pionową ze szkła jenajskiego o wysokości szczeliny 20 cm i szerokości ok. 0,03 cm. Celem badań było odnalezienie funkcjonalnej zależności stopnia rozdzielania od niektórych parametrów dla binarnych układów cieczy organicznych.

Wpływ różnicy ciężarów cząsteczkowych, momentów dipolowych i gęstości jest niejasny, wbrew opinii wielu autorów, i zależność stopnia rozdzielania od tych czynników nie wykazuje żadnej prawidłowości.

Za punkt wyjścia do dalszych doświadczeń przyjęto przeto możliwy wpływ budowy samych cząsteczek układu na przebieg procesów termodyfuzyjnych.

Sporządzono kilka mieszanin, w których składnikiem podstawowym był cykloheksan, czterochlorek węgla i chlorobenzen, drugim zaś składnikiem — różne po-

chodne benzenu. Stwierdzono, że w miarę dobudowy podstawników w pierścieniu benzenowym rozdzielanie zwiększa się, przy czym różnice gęstości, ciężarów cząsteczkowych i momentów dipolowych dla każdej serii mieszanin zmieniały się nieznacznie, tak że ich wpływ był znikomo mały, lub nawet zmieniały się w kierunku przeciwnym do wzrostu rozdzielania.

OFCh-48

Własności adsorpcyjne niektórych związków fizjologicznie czynnych w wodnych roztworach

Adsorptive Properties of Some Physiologically Active Compounds in Aqueous Solutions

J. KRUK

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Ze względu na to, że liczne substancje fizjologicznie czynne wykazują zmianę potencjału elektrycznego i napięcia powierzchniowego na swobodnej powierzchni swych wodnych roztworów, celowe wydawało się zbadanie takich substancji, jak nowalgina, papaweryna i urotropina.

Pomiarów napięć elektrycznych dokonywano metodą sphywową, napięć powierzchniowych zaś — metodą stalagmometryczną.

Przebadano wpływ koncentracji i pH roztworów na wyżej wymienione wielkości stwierdzając, że w wypadku nowalginy i papaweryny jest on znaczny. Urotropina zaś w granicach błędu doświadczalnego nie wykazuje własności powierzchniowych.

OFCh-49

Gęstość energii kohezji częściowo degradowanych polimerów winylowych

The Density of Cohesion Energy of Partially Degradated Vinyl Polymers

M. KRYSZEWSKI

Katedra Fizyki Politechniki, Łódź

Badając roztwory polimerów winylowych częściowo degradowanych, wyznaczono gęstości energii kohezji i odpowiednich układów polimer — rozpuszczalnik, postępując się współczynnikiem χ Flory-Hugginsa, określającym oddziaływanie cząstek polimeru z cząsteczkami rozpuszczalnika. Wartości χ dla poszczególnych układów polimer—rozpuszczalnik znaleziono interpretując pomiary lepkości zgodnie z teorią Flory-Foxa i stosując przybliżenie Flory-Hugginsa. Badano roztwory frakcjonowanych polimerów o znanym ciężarze cząsteczkowym, stosując starannie oczyszczone rozpuszczalniki o znanych z literatury współczynnikach solubilizacji.

Stwierdzono, że współczynnik χ dla danego polimeru zależy od stopnia degradacji, tj. od liczby wiązań podwójnych powstających w wyniku degradacji. Poddano dyskusji zachowanie się polimeru w roztworze na podstawie współczynników solubilizacji znalezionych metodą graficzną dla danego polimeru.

OFCh-50

Sole sodowe kwasów tłuszczowych jako warstwa adsorpcyjna

Sodium Salts of Fatty Acids as an Adsorption Layer

I. KULAWIK, J. KULAWIK

*Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Kraków*

Mikroogniwo adsorpcyjne używane do pomiarów w ośrodkach nieprzewodzących wymaga stosowania warstwy przewodzącej. Roztwory, z których sporządzano dotychczas warstwę przewodzącą, ulegają starzeniu, co powoduje zmiany fizykochemicznych własności samej elektrody. Elektroda platynowa pokryta odpowiednią warstwą mydła zmienia natychmiast potencjał pod wpływem wodoru i tlenu: w przypadku wodoru o 550 mV, a w przypadku tlenu o 200 mV w stosunku do potencjału w czystym powietrzu.

OFCh-51

Adsorpcja par alkoholi w mikroogniwie adsorpcyjnym

The Adsorption of Alcohol Vapours on Microvoltaic Adsorption Cell

I. KULAWIK, J. KULAWIK

*Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Kraków*

Celem pracy było zbadanie, czy pary alkoholi zmieniają SEM mikroogniwa adsorpcyjnego. Mierzono potencjał mikroelektrody platynowej względem elektrody kalomelowej za pomocą elektrometru typu Wulfa. Jako warstwy adsorpcyjnej używano gelu tytanowego. Do pomiarów używano powietrza nasyconego parami badanych alkoholi. Czystym powietrzem wypłukiwano zaadsorbowane pary alkoholi z warstwy. Temperatura otoczenia wynosiła 20°.

Stwierdzono, że alkohole wyższe powodują większe skoki potencjału mikroelektrody, mimo że koncentracja ich w powietrzu — biorąc pod uwagę szereg homologiczny — jest na skutek coraz mniejszej ich lotności coraz niższa, jednakże adsorpcja alkoholi wyższych jest znacznie większa i na ogół ten czynnik jest dominujący.

OFCh-52

- Seria dwuskładnikowych azeotropów dodatnich utworzonych przez anilinę z normalnymi węglowodorami parafinowymi od n-oktanu do n-tetradekanu

A Series of Binary Positive Azeotropes Formed by Aniline with Normal Paraffin Hydrocarbons Ranging from n-Octane to n-Tetradecane

Z. KURTYKA

Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Zbadano metodą ebulliometryczną serię azeotropów dwuskładnikowych utworzonych przez anilinę z normalnymi parafinami od n-oktanu do n-tetradekanu. Stwierdzono, że n-nonan, n-dekan, n-undekan, n-dodekan, n-tridekan i n-tetradekan są w zasięgu azeotropowym aniliny. n-Nonan jest najniżej, a n-tetradekan — najwyżej wrzącym przedstawicielem węglowodorów parafinowych tworzących azeotropy z aniliną. Zasięg azeotropowy aniliny w stosunku do n-parafinów jest asymetryczny: dolna jego część wynosi ok. 45°, podczas gdy górna część zasięgu azeotropowego — około 68°.

OFCh-53

Szybkości hydrolizy dwumetoksysilanów i siloksanów oraz polikondensacji silano- i siloksanodioli

Rates of Hydrolysis of Dimethoxysilanes and Siloxanes. Rates of Polycondensation of Silane- and Siloxanediols

Z. LASOCKI, S. CHRZCZONOWICZ

Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki, Łódź

Badano szybkości hydrolizy dwu szeregów dwualkilodwumetoksysilanów: (I) $\text{CH}_3\text{RSi}(\text{OCH}_3)_2$, (II) $\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ dla $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_{11} .

Stwierdzono powolny spadek szybkości hydrolizy w szeregu (I) i gwałtowny spadek szybkości w szeregu (II) w miarę wzrostu cząsteczki podstawnika R. Niższe diole otrzymywano z wydajnościami bliskimi 100%. Dla wyższych silanów, począwszy od określonego stopnia przemiany, polikondensacja powstających dioli staje się szybsza od hydrolizy grup metoksyłowych.

Badano szybkości hydrolizy dwu szeregów ω, ω' -dwumetoksypolidwualkilosiloksanów: $\text{CH}_3\text{O}[\text{Si}(\text{RR}')\text{O}]_x\text{CH}_3$: (I) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, (II) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; $x = 1-5$.

Stwierdzono spadek szybkości hydrolizy w miarę wzrostu stopnia polimeryzacji x , przebiegający w przybliżeniu jednakowo w obrębie obu szeregów. Przy stopniach przemiany ca 60% badane układy osiągały równowagę, gdy $x > 3$ w szeregu (I) i $x > 2$ w szeregu (II).

Zbadano kinetykę polikondensacji dwumetylosilanodioli w dioksanie i metanolu wobec katalizatorów zasadowych i kwaśnych.

OFCh-54

O fotochemicznych właściwościach pochodnych chlorowcowych aniliny

On the Photochemical Properties of Halogenous Aniline Derivatives

T. LATOWSKI

Katedra Chemii Fizycznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

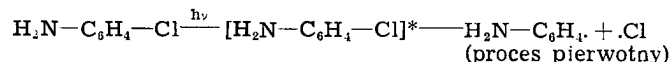
Odpowiednią pochodną chlorowcową aniliny (wolną lub N-podstawioną) rozpuszczano w bezwodnym metanolu. Światło lampy kwarcowej rzucano na kolbę z badanym roztworem.

Po naświetlaniu badany roztwór analizowano na wolny chlorowec i nie związaną aminę. I chlorowec, i aminę oznaczano potencjometrycznie.

Uzyskano wyniki pozwalające stwierdzić, że:

- 1) wpływ grupy aminowej nie podstawionej na odszczepialność chlorowca jest wyraźny i słabnie u soli i N-podstawionych aminy (efekt sprzężenia);
- 2) ubytek aminy w czasie naświetlania jest nieznaczny (w środowisku alkoholu metylowego w miejsce odszczepionego chlorowca podstawia się prawdopodobnie grupa metoksylova);
- 3) pasmo fotochemicznej aktywności pochodnych chlorowcowych aniliny przypada między 2300 Å — 3100 Å (filtr cieczowy z mieszaniny roztworów siarczanu niklu i kobaltu).

Zakłada się niżej podany schemat przebiegu fotolizy:



OFCh-55

O izobarycznych powierzchniach wrzenia układów trójskładnikowych

On the Isobaric Boiling Surfaces of Ternary Systems

J. LELAKOWSKA

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Przyjmując podział powierzchni wrzenia homogenicznych układów trójskładnikowych na: 1) mające ekstremum; 2) mające punkt siodłowy; 3) powierzchnie zeotropowe, rozpatrywano wpływ kolejności temperatur wrzenia składników oraz azeotropów dwuskładnikowych na możliwość występowania powyższych trzech przypadków. Wyróżniono układy, w których występowanie azeotropów trójskładnikowych jest nieprawdopodobne.

Dla układów siodłowych określono granice temperatur wrzenia, w których powinien leżeć azeotrop siodłowy.

OFCh-56

Mikrokalorymetria dynamiczna i jej zastosowanie do badania ciepła i kinetyki reakcji chemicznych

Dynamic Microcalorimetry and its Application for the Investigation of Chemical Reaction Heat and Kinetics

M. ŁAŻNIEWSKI

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Łódź

Mikrokalorymetria dynamiczna zaproponowana przez W. Świętosławskiego jako metoda pomiaru nikłych efektów cieplnych stałych w czasie opiera się na założeniu, że kalorymetr umieszczony w otoczeniu izotermicznym wymienia z otoczeniem ciepło w myśl prawa Newtona

$$\frac{df(t)}{dt} = -\beta f(t)$$

gdzie $f(t)$ jest krzywą biegu temperatury kalorymetru, współczynnik β zaś charakteryzuje warunki wymiany ciepła.

Wprowadzając wyraz odpowiadający stałemu efektowi cieplnemu a Świętosławski otrzymał równanie

$$\frac{df(t)}{dt} = -\beta f(t) + a, \text{ którego całka } f(t) = \left(f_0 - \frac{a}{\beta}\right)e^{-\beta t} + \frac{a}{\beta}$$

pozwala wyznaczyć szukany efekt cieplny.

Wynik ten może być uogólniony na przypadek zmiennego w czasie efektu cieplnego. Oznaczając przez $g(t)$ krzywą odpowiadającą kinetyce badanego procesu otrzymamy równanie biegu temperatury kalorymetru w postaci

$$\frac{df}{dt} = -\beta f(t) + \frac{dg(t)}{dt}$$

Całka $g(t) = f(t) + \beta \int_0^t f(t) dt + f_0 + g_0$ pozwala wyznaczyć efekt cieplny i kinetykę badanego procesu.

Metodę sprawdzono na przykładzie hydrolizy octanu metylu i inwersji sacharozy w środowisku kwaśnym.

OFCh-57

Równowagi ciecz-para oraz nadmiarowe funkcje termodynamiczne dla serii układów dwuskładnikowych pirydyny

Liquid—Vapour Equilibria and Thermodynamic Excess Functions of the Series of Binary Pyridine Systems

Z. MACZYŃSKA, K. ZIEBORAK

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Zbadano równowagi ciecz—para w warunkach izotermicznych i izobarycznych serii układów pirydyny i przedstawicieli szeregu n -parafinów. Posługiwano się aparaturą złożoną z przyrządu do badania równowagi c.—p., ebulliometru i zespołu urządzeń manostatujących, sterowanych elektronicznie. Prężność par czystych cieczy

oraz ich mieszanin oznaczono metodą dynamiczną na podstawie zmierzonych temperatur wrzenia substancji wzorcowej umieszczonej w ebulliometrze. Składy faz pozostających w równowadze analizowano refraktometrycznie.

Równowagi zmierzono dla układów pirydyny z heptanem, oktanem, nonanem i dekanem, dla każdego układu w dwóch temperaturach: 80,0°C, oraz drugiej różniącej się o około 20°C. Na podstawie danych doświadczalnych obliczono współczynniki aktywności, nadmiary potencjału chemicznego i termodynamicznego oraz przybliżone wartości ciepła mieszania. Uzyskane dane są konsystentne termodynamicznie, obliczone ciepła mieszania są w dobrej zgodności z danymi uzyskanymi przez Wóycicką w bezpośrednich pomiarach termochemicznych.

Otrzymane wyniki wskazują na możliwość obliczania równowag c.-p. dla serii układów utworzonych przez czynnik azeotropowy z szeregiem homologów, gdy znane są równowagi c-p dla jednego z układów serii.

OFCh-58

Rozdzielanie substancji na drodze destylacji z zastosowaniem czynników porywających

The Separation of Substances by Distillation with Entrainers

A. MACZYŃSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Przedstawiono nowy sposób rozdzielania mieszanin ciekłych na drodze destylacji z zastosowaniem jako czynników porywających substancji niżej wrzących od składników rozdzielanych i nie tworzących z nimi azeotropów. Proces taki nazwano destylacją zeotropową. Zestawiono aparaturę do destylacji zeotropowej złożoną z dwóch kolumn rektyfikacyjnych. W celu utrzymania stałego stężenia czynnika porywającego w kolumnie zasadniczej eliminowano go z orosienia tej kolumny za pomocą kolumny pomocniczej o działaniu ciągłym. Destylat z kolumny pomocniczej zawracano w obiegu kołowym do kolumny zasadniczej, ciecz zaś wyczerpaną stosowano jako orosienie tej kolumny.

Zbadano przebieg rozdzielania mieszanin benzenu z cykloheksanem z zastosowaniem chloroformu jako czynnika porywającego. Przy stężeniu 80% mol chloroformu można było wydzielić z mieszaniny azeotropowej cykloheksan o zawartości poniżej 1% mol benzenu. Badania te poprzedzono oznaczeniem równowagi ciecz-para w układzie trójskładnikowym chloroform—benzen—cykloheksan.

OFCh-59

Badania destylacyjno-kriometryczne w układzie: pirydyna, 2-pikolina, 2,6-lutydyna

The Cryometric-Distillation Investigations in the System: Pyridine, 2-Picoline, 2,6-Lutidine

S. MALANOWSKI

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Zbadano mieszaniny eutektyczne utworzone przez chlorowodorki pirydyny (I), 2-pikoliny (II) i 2,6-lutydyny (III). W odpowiednich układach stwierdzono występowanie mieszanin eutektycznych doskonałych o poniższych składach:

1. Układ I — II, 36% — I, temperatura 47°C,
 2. Układ I — III, 90% — I, temperatura 115°C,
 3. Układ: II — III, 96,5% II, temperatura 72°C,
 4. Układ I — II — III, 34% I, 60% II, 6% III, temperatura 46°C.
- Udowodniono, że w przypadku otrzymywania w trakcie destylacji na kolumnie obszarów, w których występują czyste składniki, zbierane frakcje pośrednie zawierają mieszaniny dwuskładnikowe pirydyny i 2-pikoliny oraz 2-pikoliny i 2,6-lutydyny. W obu tych przypadkach można wyodrębnić frakcje posiadające skład odpowiadający mieszaninom eutektycznym chlorowodorów zasad.
- Stwierdzono, że w czasie destylacji złożonych mieszanin wieloskładnikowych, zbierając dowolną frakcję pośrednią, można znaleźć taki moment w przebiegu destylacji, w którym destylat będzie zawierał eutektyk, pod warunkiem, że mieszanina składa się z substancji tworzących eutektyki.

OFCh-60

Metoda obliczania składu azeotropów czteroskładnikowych

Method of Calculating Quaternary Azeotrope Composition

W. MALESIŃSKI
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Przyjmując założenie, że homoazeotropy tworzą roztwory regularne, wyprowadzono równania określające skład azeotropów czteroskładnikowych. Przeprowadzono ogólną dyskusję tych równań i podano ogólne warunki tworzenia się homoazeotropów czteroskładnikowych. W konkluzji stwierdzono, że skład homoazeotropu czteroskładnikowego możemy na ogół obliczyć z dobrym przybliżeniem znając parametry azeotropowe lub diagramy równowagi układów dwuskładnikowych utworzonych przez składniki danego układu czteroskładnikowego.

W końcu rozważania te rozszerzono na serie homoazeotropów czteroskładnikowych, które tworzą się wówczas, gdy indywidualne składniki zastąpimy szeregiem ich homologów.

OFCh-61

Temperatura wrzenia homoazeotropów czteroskładnikowych

Boiling Temperature of Quaternary Azeotropes

W. MALESIŃSKI
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Wyprowadzono zależności określające temperaturę wrzenia homoazeotropów czteroskładnikowych przy założeniu, że rozważane układy azeotropowe tworzą roztwory regularne. Przedyskutowano te zależności dla różnych typów azeotropów czteroskładnikowych. Podano też związek pomiędzy obniżeniami azeotropów dwuskładnikowych i trójskładnikowych a obniżeniem azeotropowym w układzie homo-

azeotropowym czteroskładnikowym. Rozważania te rozszerzono na serie azeotropów czteroskładnikowych dyskutując również zależność pomiędzy składem azeotropu czteroskładnikowego należącego do danej serii azeotropów czteroskładnikowych a jego temperaturą wrzenia. Na tej też podstawie określono warunki tworzenia się azeotropów stycznych czteroskładnikowych.

OFCh-62

Zależność składu homoazeotropu trójskładnikowego od ciśnienia

The Dependence of Ternary Homoazeotrope Composition on Pressure

W. MALESIŃSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Podano zależności określające zmianę składu homoazeotropów trójskładnikowych pod wpływem zmian temperatury czy też ciśnienia równowagi. Równania podające te związki wyprowadzono zakładając, że rozpatrywane układy azeotropowe tworzą roztwory regularne. Powiązano również pomiędzy sobą przesunięcia się składów azeotropów dwuskładnikowych danego układu trzech składników z przesunięciami się składu azeotropu trójskładnikowego. Wyprowadzone równania porównano z wynikami eksperymentalnymi dla znanych układów azeotropowych.

OFCh-63

Rozpuszczalność kwasów nikotynowego i izonikotynowego oraz ich soli amonowych

Solubilities of Nicotinic and Isonicotinic Acids and Their Ammonium Salts

J. MAŁCZYŃSKI

*Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa
Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

Wykonano badania nad dwuskładnikowymi układami eutektycznymi utworzonymi przez kwasy nikotynowy i izonikotynowy i ich sole amonowe z wodą.

Oznaczono skład i temperatury topnienia eutektyków i wyznaczono krzywe rozpuszczalności w pobliżu punktów eutektycznych.

Zbadano rozpuszczalność w różnych temperaturach soli amonowej kwasu nikotynowego w wodzie amoniakalnej oraz niższych alkoholach alifatycznych: metanolu, etanolu, butanolu.

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano metodę wyodrębniania czystego kwasu nikotynowego ze środowiska soli nieorganicznych.

OFCh-64

Kopolimery monomeru zjonizowanego i bromku winylu

The Copolymers of a Ionized Monomer and Vinyl Bromide

Z. MAŃKOWSKI, A. ULIŃSKA

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Badano kopolimeryzację bromku winylu z kwasem metakrylowym, winylosulfonianem sodowym i akryloamidem. Dla kopolimeru bromku winylu z kwasem metakrylowym wyznaczono reaktywności względne.

Do wyznaczania reaktywności względnej kwasu metakrylowego r_1 i bromku winylu r_2 użyto trzech metod:

- 1) metodę dobierania krzywej;
- 2) metodę przecięć Mayo i Lewisa;
- 3) metodę Finemana i Rossa.

Dwie pierwsze metody dały w granicach błędów doświadczalnych zgodne wartości na r_1 i r_2 .

Przedyskutowano błąd doświadczalny w obu tych metodach. Wydaje się, że metoda Finemana i Rossa nie może być stosowana dla r_2 równego 0, a r_1 znacznie większego od 1 (około 100), jak w omawianym przypadku.

OFCh-65

Katalityczne działanie Amberlitu IRA-400 w reakcji kondensacji ketolowej acetonu

The Catalytic Properties of the Amberlit IRA-400 in the Reaction of Ketonic Aceton Condensation

A. NAREBSKA, G. MAŁEK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Przeprowadzono badania nad kinetyką reakcji kondensacji ketolowej acetonu wobec Amberlitu IRA-400 w formie wodorotlenowej jako katalizatora. Zawartość alkoholu dwuacetonowego w acetonie oznaczano na podstawie pomiarów współczynnika załamania światła. Pomiarzy wykonano w 12,5°, 25° i 37,5°C w termostacie Höpplera bez wytrząsania oraz w 25° i 37,5° w termostacie powietrznym z wytrząsaniem.

Przeprowadzone badania doprowadziły do następujących wniosków:

- a) reakcja kondensacji ketolowej acetonu wobec Amberlitu IRA-400 przebiega według równania kinetycznego reakcji pierwszego rzędu,
- b) stałe szybkości reakcji wynoszą: dla 12,5°C — $1,24 \cdot 10^{-2}$, dla 25°C — $1,49 \cdot 10^{-2}$. Nie obliczono stałej dla 37,5° ze względu na dodatnią próbę Sabetaya i możliwość występowania w produktach reakcji tlenku mezytylu;
- c) zmiana entalpii w podanym przedziale temperatur wynosi 3756,7 cal/mol;

d) stałe szybkości reakcji przeprowadzonej z wytrząsaniem w 25°C wynoszą: z mieszaniem 200 obr/min — $2,35 \cdot 10^{-2}$, z mieszaniem ponad 1000 obr/min — $10,61 \cdot 10^{-2}$.

OFCh-66

Obliczenie rozmieszczenia ładunku elektronowego i rzędów wiązań w cząsteczce ftalocyjaniny metodą LCAO MO

The Evaluation of Charges and Bond Orders in Phtalocyanine by the LCAO MO Method

J. NOWAKOWSKI

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wyliczono metodą LCAO MO w przybliżeniu Hückla (z zaniedbaniem różnic elektronegatywności atomów węgla i azotu) gęstości elektronów π oraz rzędy wiązań w cząsteczce ftalocyjaniny. Wyliczone gęstości elektronowe wolnej ftalocyjaniny porównano z elektronogramem jej związku kompleksowego z platyną.

Uzyskaną zgodność wyników można uznać za zadowalającą. W obu przypadkach zaznacza się stopniowy wzrost gęstości ładunku elektronowego w miarę zbliżania się do środka drobiny. Wskazuje to na łatwość tworzenia się związków kompleksowych z kationami metali (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ itp.). Niewielkie różnice między wyliczonymi rzędami poszczególnych wiązań potwierdzają teoretycznie znaczną delokalizację elektronów π , a zatem dużą trwałość tej drobiny.

Otrzymane wyniki różnią się wyraźnie od wyników analogicznych obliczeń przeprowadzonych przez S. Basu. Wykazano jednak, że praca S. Basu zawiera pomyłki rachunkowe.

OFCh-67

Ebuliometr do oznaczania temperatury wrzenia mieszanin o dwóch fazach ciekłych

An Ebulliometer for Determining Boiling Point of Mixtures with Two Liquid Phases

K. OLSZEWSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Skonstruowano przyrząd umożliwiający oznaczenie temperatury wrzenia mieszanin o dwóch fazach ciekłych. Istotną część przyrządu stanowi nowy typ ogrzewacza umożliwiający niezależne ogrzewanie prądem elektrycznym obu faz ciekłych.

Wytwarzające się pary porywają obie ciecz, powodując ich zetknięcie się, wymianę ciepła między nimi i uzyskanie równowagi na gniazdku termometrycznym po rozprężeniu się przy wylocie z rurki ogrzewacza.

Rozdzielające się w zbiorniczku cieczy w zależności od ciepła parowania doprowadza się do właściwej części ogrzewacza — ciecz o niższym cieple parowania do dolnej, ciecz o wyższym cieple parowania do górnej.

W celu uzyskania właściwej temperatury wrzenia należy dobrać odpowiednie ogrzewanie obu części ogrzewacza, tak aby było ono zawarte w przedziale niezależności temperatury wrzenia od ogrzewania.

Działanie ebulliometru sprawdzono badając stałość temperatur wrzenia. Dla układów woda—nitrobenzen i woda—toluen stwierdzono stałość temperatury $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$. Dla układów woda—chloroform, woda—czterochlorek węgla i woda—anilina stwierdzono wahania temperatury rzędu $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$. Stwierdzono ponadto zgodność temperatur wrzenia oznaczonych ebulliometrycznie i podczas destylacji. Różnica temperatur wrzenia i kondensacji oznaczona na opisanym ebulliometrze mieściła się w granicach stałości temperatury wrzenia.

Przeprowadzone dotychczas badania wykazały, że opracowany przyrząd pozwala na oznaczenie temperatur wrzenia mieszanin o dwóch fazach ciekłych ze stałością rzędu $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

OFCh-68

Mieszalność cieczy w układach trójskładnikowych utworzonych przez kwas octowy, zasady organiczne i węglowodory

Miscibility in Ternary Systems Formed by Acetic Acid, Organic Bases and Hydrocarbons

K. OLSZEWSKI, K. ZIĘBORAK

Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej
PAN, Warszawa

Wyznaczono przebiegi izoterm rozpuszczalności, temperatury i stężenia krytyczne rozpuszczalności w układach trójskładnikowych utworzonych przez kwas octowy, pirydynę oraz odpowiednio dodekan, dekan i oktan.

We wszystkich wymienionych układach stwierdzono występowanie zamkniętych izoterm rozpuszczalności.

Stwierdzono, że krytyczne punkty rozpuszczalności we wszystkich wspomnianych układach leżą na linii prostej przechodzącej przez wierzchołek trójkąta odpowiadający węglowodorowi oraz przecinającej przeciwległy bok trójkąta w punkcie odpowiadającym składowi $X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,836$, $X_{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}} = 0,164$.

Mieszanina kwasu octowego i pirydyny odpowiadająca temu składowi wykazuje również maksimum lepkości, przewodnictwa równoważnikowego, kontrakcji objętości, współczynnika załamania światła oraz maksimum na krzywej równowagi ciecz — ciało stałe.

Rozpatrzono opisane w literaturze trójskładnikowe układy kwasu octowego z zasadami organicznymi i węglowodorami. Ustalono, że w układach tych stosunki krytycznych stężeń molowych kwasu octowego do stężeń takich zasad organicznych jak pirydyna, anilina, metyloanilina i dwumetyloanilina wynoszą odpowiednio 5:1, 6:1, 7:1 i 8:1.

OFCh-69

O możliwości rozdzielania układów poliazeotropowych. II

On the Possibility of the Separation of Polyazeotropic Systems. II

A. ORSZAGH

Katedra Technologii Uniwersytetu, Warszawa

Opierając się na podstawowym równaniu na zdolność rozdzielczą przedyskutowano możliwość rozdzielania dwuskładnikowego układu poliazeotropowego. Dla uproszczenia założono, że nie powstają azeotropy trójskładnikowe.

Rozpatrzono następujące przypadki:

- 1) Czynn timerozdzielający leży wewnątrz zasięgu $Z_{I,II}$, ale z czynn timerozdzielającym nie tworzy azeotropu;
- 2) Czynn timerozdzielający leży poza zasięgiem $Z_{I,II}$ i tworzy azeotrop dodatni z czynn timerozdzielającym, ale nie tworzy azeotropów z homologami;
- 3) Czynn timerozdzielający leży poniżej dolnej granicy zasięgu $Z_{I,II}$ i tworzy azeotropy dodatnie z serią homologów (II), a nie tworzy z czynn timerozdzielającym (I);
- 4) Czynn timerozdzielający tworzy azeotrop ujemny z czynn timerozdzielającym, nie tworzy azeotropów z homologami;
- 5) Czynn timerozdzielający tworzy azeotropy ujemne z homologami, nie tworzy z czynn timerozdzielającym.

OFCh-70

O pewnym typie powierzchni izotermicznej układów trójskładnikowych ciecz-para

About a Type of the Isothermal Surface of Liquid-Vapour Ternary Systems

A. ORSZAGH, J. LELAKOWSKA

Zakład Technologii i Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Rozważając z punktu widzenia geometrii analitycznej równanie Hasego logarytmu izotermicznej powierzchni wrzenia

$$\ln \frac{P}{P_M} = \frac{1}{2} (x_1 - x_{1M})^2 \beta_M + 2(x_1 - x_{1M})(x_2 - x_{2M}) \delta_M + (x_2 - x_{2M})^2 \gamma_M$$

autorzy stwierdzili, że przypadek określony równością

$$\beta_M \gamma_M - \delta_M^2 = 0$$

odpowiada walcowi parabolicznemu.

Okazuje się, że istnieje jeszcze warunek ograniczający

$$2a(\beta_M \gamma_M)^3 - 2b(\beta_M \gamma_M)^2 - c \neq 0$$

Zakładając, że badany roztwór jest regularny, autorzy określili, jakie warunki mają spełniać stałe oddziaływania, ażeby istniał tego rodzaju azeotrop trójskładnikowy.

Biorąc pod uwagę różne możliwości położenia w przestrzeni tworzącej walca parabolicznego przedyskutowano przypuszczalny kształt rzutów izotermo-izobar na płaszczyznę trójkąta Gibbsa.

OFCh-71

Układy trójskładnikowe dwuujemno-dodatnie

Ternary Binegative-Positive Systems

A. ORSZAGH, J. LELAKOWSKA

Zakład Technologii i Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Układy dwuujemno-dodatnie charakteryzują się tym, że dwa z ich składników dają ze sobą odchylenie dodatnie od prawa Raoult'a, a ze składnikiem trzecim — odchylenia ujemne.

Przedmiotem badań były izobaryczne powierzchnie wrzenia. Badania prowadzone w ten sposób, że dwa składniki pozostawały te same, natomiast trzeci składnik, zmienny, zastępowano substancjami należącymi do rozszerzonej serii homologów.

Rozpatrywano kształty izotermo-izobar oraz linii szczególnych w badanych układach. Stwierdzono występowanie trójskładnikowych azeotropów dwuujemno-dodatnich w czterech układach.

Zaobserwowano, że nagromadzanie odchylen ujemnych dwuskładnikowych w układach utrudnia powstawanie azeotropu trójskładnikowego; wydaje się, że azeotrop dwuujemno-dodatni powstaje jedynie wówczas, gdy temperatury wrzenia obu azeotropów ujemnych są bardzo bliskie siebie.

OFCh-72

O możliwości rozdzielania układów poliazeotropowych. I

On the Possibility of the Separation of Polyazeotropic Systems. I.

A. ORSZAGH, B. MALESIŃSKA

Katedra Technologii Uniwersytetu, Warszawa

Zdolność rozdzielczą składników 1 i 2 po dodaniu składnika 3 można przedstawić jak następuje:

$$\eta_{1,2} = \frac{x_3}{RT_0} [(A_{13} - A_{23}) + A_{12}(1 - 2x_{1,II})]$$

$\eta_{1,2}$ — zdolność rozdzielcza,

x_3 — ułamek molowy składnika rozdzielającego,

T_0 — temperatura destylacji izotermicznej,

A_{12}, A_{23}, A_{13} — stałe oddziaływania,

$x_{1,II}$ — ułamek molowy składnika 1 w mieszaninie dwuskładnikowej początkowej.

Najprostszy układ poliazeotropowy jest utworzony z czynnika azeotropującego i serii homologów. Dla uproszczenia przyjęto, że w układzie występują wyłącznie

homologi leżące wewnątrz zasięgu azeotropowego czynnika azeotropującego oraz że czynnik azeotropujący jest czynnikiem głównym.

Przyjęto, że czynnik rozdzielczy nie tworzy azeotropów ani z czynnikiem azeotropującym, ani z serią homologów.

Przedyskutowano następujące przypadki:

- 1) $A_{12}O$, $A_{13}O$, $A_{23}O$;
- 2) $A_{12}O$, $A_{13}O$, $A_{23}O$;
- 3) przypadek azeotropii stycznej;
- 4) zdolności rozdzielcze dla przypadków, gdy A_{13} i A_{23} mają znaki równe lub przeciwne.

OFCh-73

O szybkości hydrolizy niektórych związków fluoroaromatycznych

The Hydrolysis Rate of Some Fluoroaromatic Compounds

A. OSTASZYŃSKI, W. TUSZKO

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Badano szybkość hydrolizy dwunitro- i trójnitro-fluorobenzenu oraz dwunitro- i trójnitro-fluorotoluenu. Oznaczono szybkość reakcji podanych związków z 0,01 n roztworem wodorotlenku sodowego w absolutnym alkoholu metylowym, obliczono także energię aktywacji. Ze względu na bardzo dużą szybkość reakcji badania wykonywano w niskich temperaturach (do -50°C).

OFCh-74

Napięcia elektryczne i powierzchniowe roztworów zawierających niewielkie ilości substancji fizjologicznie czynnych

Electric and Surface Tensions of Solutions Containing Small Quantities of Physiologically Active Substances

J. PAWELEK

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Kraków

Wykonano szereg pomiarów napięć elektrycznych roztworów kolchicyny o stężeniach od 0,000125 mola na liter do 0,02 mola na liter. Badane roztwory progesteronu zawierały około $1,5 \times 10^{-5}$ substancji w litrze. Przebadano również w szerokim zakresie wpływ stężenia jonów wodorowych na własności powierzchniowe tych związków. Pomiar napięć elektrycznych na granicy faz wykonano metodą splayową, a napięcia powierzchniowe stalagmometrycznie.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że roztwory kolchicyny zmieniają znacznie potencjał dielektryczny, maksymalnie do 450 mV, jak również wyraźnie obniżają napięcie powierzchniowe. Stwierdzono również, że nawet bardzo rozcieńczone roztwory wyraźnie zmieniają potencjał na swobodnej powierzchni.

OFCh-75

- Teoria wybuchu cieplnego mieszaniny palnych par lub gazów z powietrzem
- Theory of the Thermal Explosion of the Mixture of Imflammable Vapours or Gases and Air

A. PILC

Zakład Technologiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Pod ciśnieniem atmosferycznym w szerokich naczyniach w obecności nadmiaru powietrza rzeczywista szybkość reakcji spalania odpowiada teoretycznemu (adiabatyicznemu) wzrostowi temperatury. Ta temperaturowa szybkość reakcji powinna w warunkach granicznych nieznacznie przekroczyć sumę szybkości strat ciepła i wzrostu rzeczywistej temp. niezbędnego dla zapobiegnięcia spadkowi rzeczywistej szybkości reakcji na skutek zmniejszania się stężenia składników reakcji.

Wyprowadzone równanie kinetyczne — wspólne dla wszystkich związków palnych — pozwala obliczać energię aktywacji, temperaturę zapłoniczenia, stężenia graniczne w różnych temperaturach, a nawet rzeczywistą temperaturę reakcji, jeżeli jest znana jedna z tych wartości.

Porównano założenia własnej i innych teorii wybuchu cieplnego oraz otrzymane z ich pomocą wyniki.

OFCh-76

O kriometrze dylatometrycznym nowego typu

On a New Type of Dilatometric Cryometer

T. PLEBAŃSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Skonstruowano szklany przyrząd, który tym różni się od dotychczas stosowanego kriometru dylatometrycznego Świętosławskiego, że zaopatrzony jest w a) mieszkadło, b) termostatowaną skalę dylatometryczną, c) zamknięcie rtęciowe.

Dzięki a) równowaga ciecz—faza stała ustala się 3,5 razy szybciej; b) umożliwia badanie substancji w szerokim zakresie temperatur oraz eliminuje niektóre poprawki.

Przyrząd służy do badania substancji odgazowanych pod ciśnieniem atmosferycznym metodą bezwzględną oraz substancji nasyconych powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym metodą porównawczą.

Średni błąd względny oznaczenia stężenia zanieczyszczeń wynosi 4,3%, co w przypadku substancji czystych oznacza dokładność do 10–5 ułamka molowego.

OFCh-77

Metoda porównawcza w statycznych pomiarach kriometrycznych

Comparative Method in Statistical Cryoscopic Measurements

T. PLEBAŃSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Wprowadzono metodę porównawczą do statycznych pomiarów kriometrycznych wykonywanych przy użyciu kriometru dylatometrycznego Świętosławskiego.

Dzięki zastosowaniu metody pomiarów porównawczych rozszerzono zakres stosowności kriometru dylatometrycznego do: 1) wszelkiego typu badań pod ciśnieniem atmosferycznym, 2) badania substancji o nieznaną stałą kriometryczną, 3) wyznaczania stałej kriometrycznej, 4) oznaczania — w niektórych przypadkach — stężenia zanieczyszczenia tworzącego roztwór stały ze składnikiem głównym.

OFCh-78

Napięcia elektryczne i powierzchniowe swobodnej powierzchni roztworów soli niektórych kwasów cholowych

Electric Potentials and Surface Tensions of the Free Surface of Solutions of Some Cholic Acids Salts

G. PYTASZ

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zmierzono napięcia powierzchniowe (metodą stalagmometryczną) i elektryczne (metodą płynących strumieni) występujące na swobodnej powierzchni roztworów lithocholanu, dezoksycholanu i cholanu. Zmiany obu parametrów nie wykazują paralelizmu. Porównując wielkości ich zmian dla jednakowych stężeń można stwierdzić, że najsilniej obniża napięcie powierzchniowe lithocholan, mniej dezoksycholan, a najmniej cholan.

Zmiany elektryczne przebiegają w odwrotnej kolejności wymienionych soli. Interesujący jest fakt, że lithocholan, adsorbując się najsilniej, nie zmienia napięcia elektrycznego.

OFCh-79

o asocjacji związków litoorganicznych

On the Association of Organolithium Compounds

H. RATAJCZAK, L. SOBCZYK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Wrocław

Zmierzono polaryzację dielektryczną butylanu litu przy różnych stężeniach w benzenie i dioksanie. Uzyskana wartość polaryzacji molowej jest niezależna od użytego rozpuszczalnika i wynosi 60 do 65 ccm. Na podstawie przeprowadzonych jednocześnie pomiarów kriometrycznych wyciągnięto wniosek, że asocjacja zwią-

ków litoorganicznych nie może być przypisana istnieniu szczególnego rodzaju „wią-
zania litowego” analogicznego do wiązania wodorowego, jak to sugeruje Szygorin
i wsp. Wydaje się, że główną przyczyną dimeryzacji zw. litoorganicznych jest od-
działywanie dipolowe prowadzące do utworzenia małopolarnych konfiguracji kwa-
drupolowych.

OFCh-80

Azeotrop dodatnio-ujemny: glikol etylenowy — fenol — β -pikolina

The Positive - Negative Azeotrope: Glycol — Phenol — β -Picoline

T. RAŻNIEWSKA

Zakład Chemii Nieorganicznej Politechniki, Łódź

Stwierdzono na drodze pomiarów ebuliometrycznych, że w układzie: glikol ety-
lenowy — fenol — β -pikolina istnieje zjawisko azeotropii trójskładnikowej dodat-
nio-ujemnej. Wyznaczono przebieg krzywej grzbietowej w badanym układzie i jej
czułość na trójkąt stężeń.

Oznaczono temperaturę wrzenia azeotropu dodatnio-ujemnego oraz jego skład.
Wykazano, że glikol leży powyżej zasięgu azeotropowego zarówno fenolu jak i β -pi-
koliny, a więc tworzy z nimi mieszaniny zeotropowe. Wyniki potwierdzono na dro-
dze destylacji i pomiarów refraktometrycznych.

Zbadany układ jest szczególnym przypadkiem azeotropii dodatnio-ujemnej, gdzie
dodatni czynnik azeotropujący — glikol nie tworzy azeotropów dodatnich z żadnym
ze składników azeotropu ujemnego istniejącego w tym układzie.

OFCh-81

Zależność temperaturowa stałej równowagi protolitycznej *p*-dwumetyloamino-benzaldehydu

Temperature Dependence of the Protolytic Equilibrium Constant
of *p*-Dimethylamino-benzaldehyde

W. RUBASZEWSKA, Z. R. GRABOWSKI

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

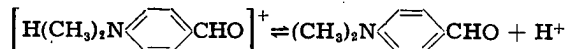
Spektrofotometrycznie wyznaczono stałe dysocjacji *p*-dwumetyloamino-benzalde-
hydu (DB), w temp. 9; 15; 20; 25; 30; $\pm 0,2^\circ\text{C}$, w zakresie pH = 1,28 — 2,06.

Pomiary współczynników absorpcji przeprowadzono w obszarze maksimum λ_{max}
= 335 — 370 m μ . Wszystkie roztwory zawierały 10^{-4} — 10^{-5} mol/litr DB, 0,1 m KCl
i poniżej 1% etanolu.

pK obliczano ze wzoru

$$pK = pH + \lg \frac{\epsilon - \epsilon_{DB}}{\epsilon_{DBH^+} - \epsilon}$$

Termodynamiczne wartości pK_a obliczono korzystając z uproszczonego wzoru Debye'a i Hückela, po założeniu, że $f_{DB} = 1$. Zależność pK_a badanego związku od $1/T$ w badanym obszarze jest liniowa. Równanie prostej obliczono metodą najmniejszych kwadratów. Z prostoliniowej zależności wynika, że w przypadku reakcji



wielkość $\Delta C_p^\circ \cong 0$, podobnie jak w paru innych zbadanych reakcjach izoelektrycznych.

Na podstawie równania prostej obliczono ciepło reakcji $\Delta H^\circ = 1,9$ kcal/mol oraz entropię standardową w 25°C $\Delta S^\circ = -1,0$ j.e.

OFCh-82

Teoria efektów solnych Debye'a w zastosowaniu do trójskładnikowych roztworów wodnych i mocznika

Debye's Salt-Effects Theory Applied to Ternary Aqueous Solutions of Electrolytes and Urea

M. SARNOWSKI, B. BARANOWSKI

Zakład Elektrochemii Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa
Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów

Dla dwóch serii równomolarnych roztworów wodnych chlorku lantanu, wapnia i litu wyznaczono przebieg aktywności wody w zależności od stosunku molowego mocznika do elektrolitu. Ponadto wyznaczono aktywność wody w zależności od stężenia dodawanego mocznika w dwóch seriach roztworów powyższych chlorków, charakteryzujących się taką samą wyjściową (w nieobecności mocznika) aktywnością wody. Oznaczeń dokonano w temp. 25°C metodą izopiesticzną. Jako roztwór porównawczy stosowano kwas siarkowy.

Wyniki pomiarów porównano z teorią efektów solnych Debye'a podstawiając za parametr promieni jonowych wartości promieni krystalograficznych. Przedyskutowano przydatność i ograniczenia teorii Debey'a w zastosowaniu do trójskładnikowych roztworów elektrolitu i mocznika.

OFCh-83

Momenty dipolowe niektórych fenylopo pochodnych pirydyny

The Dipole Moments of Some Phenyl Derivatives of Pyridine

I. SOBCZYK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu
Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Wrocław

Zmierzono momenty dipolowe 2-, 3- i 4-fenylopirydyny, 2,6-dwufenylopirydyny oraz 2,4,6-trójfenylopirydyny. Uzyskane wartości wynoszą odpowiednio 1,77, 2,45, 2,50, 1,37, 1,69 D. Porównując te dane z momentami dipolowymi pochodnych dwufenyli, wyciągnięto wniosek, że w pochodnych fenylowych pirydyny wpływ hete-

- roatomu azotu na moment dipolowy tych związków nosi charakter indukcyjny. Również znaczne zmniejszenie momentu α -fenylopodstawionych pirydyny można wyjaśnić za pomocą efektu indukcyjnego uwzględniając asymetrię nie podzielonej pary elektronowej atomu azotu, tj. przyjmując hybrydyzację wolnej pary elektronowej z elektronami walencyjnymi, zgodnie z teorią Pople'a i Coulsona.

DFCh-84

Stopień dyspersji kwasów lignosulfonowych i ich soli w ługach pocelulozowych

The Degree of Dispersity of Lignosulfonic Acids and Their Salts

J. SKRAGA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Zbadano wpływ sposobu oczyszczania i formy występowania zawartych w ługach pocelulozowych kwasów lignosulfonowych i lignosulfonianów na zmianę ich stopnia dyspersji. Badanie przeprowadzono z pięcioma próbkami ługów pocelulozowych, które rozfrakcjonowano z roztworu wodno-etanolowego za pomocą eteru.

Ciężary cząsteczkowe oznaczono metodą dializacyjną Brintzingera. Stwierdzono, że substancje ligninowe zawarte w ługach pocelulozowych charakteryzują się zmienną wartością stopnia dyspersji. Porównując średnie ciężary cząsteczkowe poszczególnych frakcji badanych ługów pocelulozowych można wnioskować, że wolne kwasy lignosulfonowe ulegają w roztworze wodnym agregacji. Średnie ciężary cząsteczkowe poszczególnych frakcji lignosulfonianów są przeszło o połowę mniejsze niż po zamianie ich za pomocą kationitu. Wytrącanie kwasów lignosulfonowych za pomocą naftyloaminy wpływa dodatkowo na ich stopień agregacji. Oczyszczanie ługów pocelulozowych na kationicie wpływa również na zmianę stopnia dyspersji. Frakcje pierwsze lignosulfonianu amonowego wykazują większe średnie ciężary cząsteczkowe niż frakcje pierwsze lignosulfonianu barowego.

OFCh-85

Współczynniki dt/dp aniliny, n -tridekanu i ich mieszanin

Coefficients dt/dp for Aniline, n -Tridecane and Their Mixtures

J. STADNICKI

Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Zbadano metodą ebuliometryczną krzywe prężności par dla aniliny i n -tridekanu w przedziale ciśnień 760–400 mm Hg. Oznaczono również odcinki izobar temperatur wrzenia mieszaniny dwuskładnikowej aniliny z n -tridekanem o zawartości od 0 do 25% wag. n -tridekanu pod ciśnieniem 760, 600, 500, 400 mm Hg. Stwierdzono występowanie minimów na izobarach temperatur wrzenia mieszanin dwuskładnikowych anilina- n -tridekan w przedziale ciśnień 760–400 mm/Hg oraz stężeń od

0 do 25% wagowych aniliny. Stwierdzono też w miarę obniżania ciśnienia przesunięcie składu procentowego minimum w kierunku czynnika wyżej wrzącego, tj. *n*-tridekanu. Na podstawie otrzymanych danych oznaczono średnią wartość współczynnika tonometrycznego dla czystych substancji oraz mieszanin dwuskładnikowych w przedziałach ciśnień 760—600, 600—500, 500—400 mm/Hg.

OFCh-86

Wpływ podciśnienia na powstawanie azeotropu anilina-*n*-oktan

The Influence of Reduced Pressure on the Formation of Azeotrope in the System Aniline-*n*-Octane

J. STADNICKI

Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Wykonano szereg pomiarów ebulliometrycznych celem zbadania krzywej prężności par dla czystego *n*-oktanu i aniliny. Pomiary były wykonywane kolejno dla następujących ciśnień: 760, 600, 500, 400 mm Hg.

Zbadano również pod tymi samymi ciśnieniami odcinki izobar temperatur wrzenia mieszanin dwuskładnikowych *n*-oktan-anilina, w których zawartość aniliny wynosiła do 25% wagowych.

W przedziale ciśnień 760—500 mm/Hg oraz stężeń do 25% wagowych aniliny nie stwierdzono występowania azeotropu dodatniego na izobarach temperatur wrzenia. Charakter krzywych wraz ze zmianą ciśnienia ulegał pewnemu spłaszczeniu. Pod ciśnieniem 400 mm/Hg na izobarze temperatur wrzenia mieszaniny dwuskładnikowej *n*-oktan-anilina stwierdzono występowanie niewielkiego minimum, czyli istnienie azeotropu prawie stycznego. Wyznaczono średnią wartość współczynnika tonometrycznego dla czystych substancji oraz dla mieszanin dwuskładnikowych w przedziałach ciśnień 760—600, 600—500, 500—400 mm/Hg opierając się na otrzymanych wynikach.

OFCh-87

Oznaczanie współczynników dt/dp aniliny, *n*-nonanu i ich mieszanin pod zmniejszonym ciśnieniem

Determination of Coefficients dt/dp for Aniline, *n*-Nonane and Their Mixtures under Reduced Pressure

J. STADNICKI

Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Posługując się metodą ebulliometryczną zbadano dla *n*-nonanu i aniliny w przedziale 760—400 mm/Hg krzywe prężności par oraz odcinki izobar temperatur wrzenia mieszanin dwuskładnikowych *n*-nonanu z aniliną o zawartości do 25% wagowych aniliny pod ciśnieniami 760, 600, 500 i 400 mm/Hg. Na izobarach temperatur

wrzenia mieszanin dwuskładnikowych stwierdzono przesuwanie się składu procentowego azeotropu dodatniego w kierunku czynnika wyżej wrzącego, tj. aniliny w miarę obniżania ciśnienia.

Średnią wartość współczynnika tonometrycznego dla czystych substancji oraz mieszanin dwuskładnikowych w przedziale ciśnień 760—600, 600—500, 500—400 mm/Hg wyznaczono na podstawie otrzymanych wyników.

OFCh-88

Badania zmiany składu azeotropowego w zależności od ciśnienia w układzie anilina-*n*-undekan

On the Azeotropic Composition Changes with Pressure in the Binary System Aniline-*n*-Undecane

J. STADNICKI

Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Wykonano pomiary ebulliometryczne krzywych prężności par aniliny-*n*-undekanu w przedziale ciśnień 760—450 mm/Hg. Zbadano odcinki izobar temperatur wrzenia mieszaniny dwuskładnikowej anilina-*n*-undekan o zawartości do 51% wagowych *n*-undekanu pod ciśnieniami 760, 600, 500, 450 mm/Hg. Stwierdzono na izobarach temperatur wrzenia mieszanin dwuskładnikowych anilina-*n*-undekan w przedziale ciśnień 760—450 mm/Hg oraz stężeń do 51% wagowych aniliny przesunięcie składu procentowego azeotropu dodatniego w kierunku czynnika wyżej wrzącego, tj. *n*-undekanu. Opierając się na otrzymanych wynikach oznaczono średnią wartość współczynnika tonometrycznego tak dla czystych substancji, jak i dla mieszanin dwuskładnikowych w przedziałach ciśnień 760—600, 600—500, 500—450 mm/Hg.

OFCh-89

Reakcje wybuchowe pod ciśnieniem poniżej atmosferycznego

Underpressure Explosive Reactions

J. STANUCH

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarostawa Dąbrowskiego, Warszawa

Na temat przebiegu reakcji wybuchowych pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, a w szczególności w wysokiej próżni, istniały nie wyjaśnione dotychczas sprzeczności pomiędzy danymi doświadczalnymi i poglądami W. Schumachera i H. Muraoura z jednej strony, E. Burlota zaś — z drugiej.

W celu wyjaśnienia powyższych rozbieżności i bliższego zbadania tych zjawisk zbudowano aparaturę pozwalającą badać zachowanie się próbek różnych materiałów, inicjowanych punktowym bodźcem cieplnym (przez zetknięcie z przewodnikiem, rozżarzonym wskutek przepływu prądu elektrycznego) w próżni aż do 10^{-5} mm/Hg włącznie.

Przeprowadzone doświadczenia potwierdzają prawidłowości wyników W. Schumachera. Pozwalają one ponadto na podział materiałów wybuchowych z punktu widzenia ich zachowania się w warunkach doświadczenia na kilka grup. M. in. oka-

zuje się, że materiały, które przy pewnej gęstości detonują pod wpływem wymienionego bodźca (określonej wielkości) pod ciśnieniem atmosferycznym, detonują przy tej samej gęstości i pod wpływem analogicznego bodźca również i w wysokiej próżni. Natomiast palenie się materiałów (będących indywidualnymi substancjami chemicznymi) ustaje przy pewnym określonym spadku ciśnienia otaczającego powietrza (z pewnymi jednakowoż wyjątkami, jak np. zaprasowany piorunian rtęci).

OFCh-90

O układzie heteroazeotropowym toluenu z izopropanolem, wodą i węglowodorami szeregu homologicznego (H), zawartymi we frakcji benzyny 102—125°C

On the Heteroazeotropic System Formed by Toluene with Isopropanol, Water, and Hydrocarbons of the Homologues Series (H) Occuring in the Gasoline Fraction 102—125°C

M. SZCZEPANIK

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Stosując metodę frakcjonowanej destylacji zbadano układ złożony z toluenu, izopropanolu, wody i węglowodorów nasyconych, ich izomerów i substancji pokrewnych (H), zawartych we frakcji benzyny 102—125°C.

Metodą ebulliometrycznego dawkowania wyznaczono izobarę wrzenia mieszanin azeotropów trójskładnikowych; toluen—izopropanol—woda i *n*-oktan—izopropanol—woda.

Stwierdzono wystąpienie minimum temperatury wrzenia na tej izobarze, co świadczy o tworzeniu się azeotropu czteroskładnikowego: toluen—*n*-oktan—izopropanol—woda.

Na podstawie wyników destylacji i danych ebulliometrycznych stwierdzono, że węglowodory nasycone szeregu homologicznego (H), wrzące w granicach temperatur 108—125°C., tworzą serię azeotropów czteroskładnikowych typu (T, A₁ W, H₁).

OFCh-91

Badania nad fotochemią chlorowcopochodnych aromatycznych (II)

Studies on the Photochemistry of Aromatic Chloroderivatives (II)

J. SZYCHLIŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

W pierwszej części tej pracy stwierdzono, że pewne chlorowcopochodne aromatyczne ulegają w roztworach, przy temperaturze pokojowej, fotolizie pod wpływem światła lampy rtęciowej, przy czym jednym z produktów jest jon odpowiedniego chlorowca. Jeżeli w roztworze obecny jest amoniak, powstają na tej drodze między innymi pierwszorzędne aminy aromatyczne.

Zdolność do fotolizy, której produktami w roztworze metanolewym są między innymi jony chlorowcowe, pod wpływem promieniowania o długości fali zawartej

w granicach 2000—4000 Å jest więc ogólną własnością chlorowcopochodnych aromatycznych.

Kinetyka procesu powstawania jonów chlorowcowych jest tu rzędu zerowego. Dla większości badanych substancji występują wyraźne różnice pomiędzy prędkością procesu prowadzonego wobec amoniaku i wobec azotu, przy czym w ostatnim wypadku prędkość jest zazwyczaj 2—5 razy mniejsza. Prędkość procesu zależy wyraźnie od budowy cząsteczki związku podlegającego fotolizie. Z chlorowców najprędzej odszczepieniu ulega jod, wolniej brom, wreszcie chlor.

Możliwość osiągnięcia zbliżonych do 100% wydajności odszczepienia jonu chlorowcowego świadczy, że główny tok reakcji nie biegnie poprzez cząsteczki chlorowca. Powyższe wyniki prowadzą do przyjęcia jako jednej z dróg reakcji mechanizmu uderzeń dwucząsteczkowych o charakterze kryptojonowym (oraz dalej — do przypuszczenia o uczestnictwie w reakcji cząsteczek chlorowcopochodnej w stanie metatrwałym).

OFCh-92

Bromowanie aniliny w rozpuszczalnikach o różnej stałej dielektrycznej

Bromination of Aniline in Solvents with Different Dielectric Constant

A. TARNOWSKI

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej, Gliwice

Bromowano anilinę w temp. 16°C w benzenie, alkoholu metylowym, nitromentanie, chlorku etylenu, wodzie i mieszaninie alkoholu metylowego i wody. W wyniku bromowania otrzymano mieszaninę izomerów jednobromoaniliny, 2,4-dwubromoaniliny i 2,4,6-trójbromoaniliny. Wzajemne ilości otrzymywanych produktów różnią się w poszczególnych rozpuszczalnikach. Ustalono zależność między stałą dielektryczną rozpuszczalnika a „sumarycznym momentem dipolowym” otrzymanych bromoanilin.

OFCh-93

Wpływ „zatrzymania” kolumny na przebieg rektyfikacji trójskładnikowych mieszanin składników tworzących układy siódłowe

The Influence of Holdup on the Course of Rectification of Ternary Mixtures of Components Forming Saddle Systems

W. TRĄBCZYŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej Ogólnej Uniwersytetu, Warszawa

Na kolumnie laboratoryjnej przeprowadzono serię rektyfikacji trójskładnikowych mieszanin kwasu octowego, pirydyny i *n*-oktanu. Wyniki doświadczeń w postaci krzywych rektyfikacji i linii rektyfikacyjnych, obliczonych na podstawie analizy frakcji destylatu, interpretowano z punktu widzenia możliwości otrzymania frakcji azeotropu siódłowego i frakcji zmiennego składu.

Zaobserwowane prawidłowości, jak powtarzające się pojawianie się frakcji azeotropu siodłowego oraz zależność wielkości tej frakcji i wartości liczbowej spadku temperatury kondensacji od punktu, w którym linia rektyfikacyjna osiąga linię grzbietową, uzasadniono po uwzględnieniu roli „zatrzymania” kolumny. Tym sposobem ograniczono stosowalność dotąd uznawanej interpretacji mechanizmu powstawania frakcji zmiennego składu do przypadków rektyfikacji zachodzącej nieskończenie powoli albo na kolumnie bez „zatrzymania.” Wykazano, że w praktyce linia graniczna rektyfikacji I typu jest indywidualna dla każdej mieszaniny w danym układzie siodłowym.

OFCh-94

O przebiegu linii granicznej rektyfikacji I typu

On the Cross of the Boundary Rectification Line of the First Kind

W. TRĄBCZYŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Kilka trójskładnikowych mieszanin należących do siodłowego układu azeotropowego kwas octowy-2-pikolina-*n*-nonan poddano badaniom rektyfikacyjnym na kolumnie laboratoryjnej. Analiza ilościowa otrzymanych frakcji umożliwiła obliczenie przebiegu linii rektyfikacyjnych w badanej części układu. Na tej podstawie wyznaczono linię graniczną rektyfikacji I typu (wg klasyfikacji Buszmakina i Kissisa) pomiędzy punktem siodłowym a wierzchołkiem trójkąta stężeń reprezentujących *n*-nonan.

Stwierdzono, że w przeciwieństwie do faktów zaobserwowanych w dotychczas badanych układach siodłowych, linia graniczna rektyfikacji I typu jest na rozpatrywanym odcinku zakrzywiona. Wobec tego rektyfikacje mieszanin należących do pól rektyfikacyjnych oddzielonych tą linią wykazują spadek temperatury kondensacji jako rezultat występowania frakcji zmiennego składu.

OFCh-95

Spektrofotometryczne badania rozcieńczonych roztworów N-podstawionych poliamidów

Spectrophotometric Investigations of the Diluted Solutions of N-Substituted Polyamides

E. TURSKA, A. KALINOWSKA

Pracownia Z. S. O. PAN, Katedra Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki, Łódź

Pracę podjęto w celu zastosowania metody spektrofotometrycznej do badania zmian konfiguracji makrocząsteczkowej w roztworze. Zbadano zależność położenia maksimum absorpcji i wielkości współczynnika absorpcji w zależności od stężenia w zakresie od 210 mμ do 240 mμ dla roztworów N-podstawionego poliamidu

w alkoholu. Te same zależności zbadano na układzie modelowym stanowiącym roztwór kaprolaktamu w różnych rozpuszczalnikach. Na podstawie dokonanych pomiarów stwierdzono, że w przypadku kaprolaktamu: dla rozpuszczalników woda, alkohol etylowy i dioksan występują wyraźne odstępstwa od prawa Beera, natomiast dla roztworu w cykloheksanie w zakresie stężeń do 0,7 g/l brak odchyleń. Tłumaczyć to można wpływem rozpuszczalników zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych na powstawanie wiązań między cząsteczkami kaprolaktamu.

Dla roztworów N-podstawionych poliamidów stwierdzono również odstępstwa od prawa Beera w zakresie stężeń do 0,8 g/l. Stwierdzono ponadto na obu krzywych dla stężeń około 0,15 g/l charakterystyczne załamania, które można tłumaczyć zmianą konfiguracji makrocząsteczek, związane ze zmianą liczby wiązań wodorowych z grupami $C = O$.

OFCh-96

Nowy układ do szybkiego frakcjonowania poliamidów

A New System for Rapid Fractionating of Polyamides

E. TURSKA, T. SKWARSKI, L. UTRACKI

Pracownia Z. S. O. PAN, Katedra Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki, Łódź

Celem pracy było uzyskanie i zastosowanie do frakcjonowania koacerwatu poliamidów w układzie, który daje szybkie rozwarstwienie. Jako najlepszy układ do tego celu ustalono układ: poliamid, fenol, czterochlorooctan, *n*-heptan.

Określono warunki tworzenia koacerwatu w tym układzie i wpływ parametrów na podział polimeru pomiędzy dwie fazy ciekłe.

Wykonano próbną frakcjonowanie i porównano otrzymywane wyniki celem scharakteryzowania reproduktowności i dokładności metody.

OFCh-97

O układach zdolnych do tworzenia koacerwatów

Investigation of the Systems Liable to Form Coacervates

E. TURSKA, L. UTRACKI

Pracownia Z. S. O. PAN, Katedra Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki, Łódź

Pracę podjęto w celu ustalenia cech odróżniających tworzenie koacerwatu od powstawania nowej fazy ciekłej z powodu ograniczonej mieszalności składników.

Zbadano układ wieloskładnikowy ciekły modelowy, zawierający substancję niskocząsteczkową, oraz układy zawierające polimer. Określono warunki powstawania nowych faz ciekłych oraz zmiany objętości tych faz w zależności od ilości dodawanego nierozpuszczalnika. Ustalono zmiany zawartości polimeru w fazach dla typowych przykładów.

Stwierdzono, że cechą charakteryzującą koacerwat jest maksimum na krzywej zależności objętości fazy bogatszej w polimer od ilości nierozpuszczalnika.

Ustalono, że w tych samych układach w zależności od parametrów, takich jak temperatura, stężenie polimeru itp., mogą występować oba rozpatrywane zjawiska, i zbadano wpływ wymienionych parametrów na ich przebieg. Scharakteryzowano oba zjawiska z punktu widzenia składu faz.

Otrzymano i zbadano koacerwat politereftalenu glikolowego.

OFCh-98

Wyodrębnianie kwasu nikotynowego z mieszanin niektórych kwasów lub ich soli metodą jonitową

Isolation of Nicotinic Acid from Mixtures of Certain Acids or Their Salts by Ion Exchange

W. WIŚNIEWSKI

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Przeprowadzono badania nad pochłanianiem kwasu nikotynowego przez kationity słabo i silnie kwasowe w formie wodorowej (K^+H). W wyniku badań stwierdzono, że na Amberlicie IR-120, kationicie silnie kwasowym (grupy sulfonowe), w odpowiednich warunkach zachodzi pochłanianie ilościowe. Opracowano bardzo prostą i dość szybką metodę wyodrębniania kwasu nikotynowego z wieloskładnikowych mieszanin zawierających kwasy mineralne (siarkowy, selenawy) i organiczne (pirydynodwukarboksylowe) tak w postaci wolnej, jak i w postaci soli. Ewentualna zawartość wolnych jonów wodorotlenowych w badanej mieszaninie, w granicach wytyczonych przez opracowane warunki rozdzielania, nie ma zasadniczo wpływu.

Opracowana metoda polega na przesączeniu badanej mieszaniny przez kolumnę z Amberlitem IR-120/ K^+H i następnie wymywaniu poszczególnych składników lub ich grup odpowiednimi eluentami. W jednej z kolejnych operacji otrzymuje się w wycieku, w wyniku elucji wodnym roztworem pirydyny, wyodrębniony kwas nikotynowy.

OFCh-99

Adsorpcja błękitu metylenowego na węglu aktywnym w polu ultradźwiękowym

Adsorption of Methylene Blue on Activated Coal in Ultrasonic Field

ST. WITĘKOWA, W. KAMIŃSKI

Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Zbadano wpływ częstotliwości, mocy oraz czasu działania fal ultradźwiękowych na adsorpcję błękitu metylenowego na węglu aktywnym w roztworze wodnym. Stwierdzono, że wodne roztwory błękitu metylenowego nie ulegają zmianom pod wpływem pola ultradźwiękowego. Prowadzono dwie serie pomiarów. I seria polegała na nadźwiękowianiu próbek zawierających określone ilości węgla aktywnego i roztworu wodnego błękitu. II seria obejmowała nadźwiękowanie próbek węgla aktywnego w wodzie, do którego dodawano po nadźwiękowieniu błękit metylenowy.

Stwierdzono, że dla takich samych ilości węgla i błękitu w próbie adsorpcja w obu seriach pomiarów ma tę samą wartość. Wykazano, że zwiększenie mocy akustycznej, częstotliwości pola ultradźwiękowego i czasu jego działania powoduje wzrost adsorpcji. Wzrost ten może być wytłumaczony zwiększeniem się powierzchni adsorpcyjnej węgla na skutek jego rozdrobnienia pod wpływem pola ultradźwiękowego.

OFCh-100

Teoria widm dimerów

Theory of Dimer Spectra

A. WITKOWSKI

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Opracowano teorię widm dwóch drobin sprzężonych przez oddziaływanie rezonansowe. Sytuacja fizyczna wymaga uwolnienia się od aproksymacji Borna-Oppenheimera. Uzyskano układ równań różniczkowych sprzęgających ruch elektronów i jąder dwóch drobin. Zbadano naturę energii potencjalnej w rozważanym układzie. Przeprowadzono w szczególności dokładną analizę dwóch fizycznych sytuacji: a) silnego sprzężenia, gdy rozszczepienie elektronowe jest duże w porównaniu z odległościami linii wibracyjnych, b) gdy rozszczepienie rezonansowe jest małe w porównaniu z odległościami linii wibracyjnych — przypadek słabego sprzężenia.

Teorię zilustrowano na przykładzie drobin 2,21 dwucykloheptadienu i przewidziano własności widma tej drobin.

OFCh-101

Korelacja międzyelektronowa a symetria zewnętrznego pola elektrycznego w atomie helu

The Influence of the Symmetry of External Electric Field on the Intraelectronic Correlation in Helium Atoms

A. WITKOWSKI

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Przeprowadzono obliczenia teorii perturbacji I i II rzędu uwzględniając w funkcji człony dające 90% energii korelacji. Wykazano, że korelacja zmniejsza lub zwiększa polaryzowalność at. w zależności od tego, czy pole zewnętrzne jest parzystej lub nieparzystej symetrii.

Uzyskano przez uwzględnienie korelacji dobrą zgodność wyliczeń teoretycznych z danymi doświadczalnymi dla polaryzowalności helu w polu dipolowym. Zbadano wpływ korelacji na polaryzowalność helu w polu kwadrupolowym.

OFCh-102

Z badań nad ciepłem właściwym mieszanin ciekłych dwu- i trójskładnikowych

On Investigations of the Specific Heat of Liquid Binary and Ternary Mixtures

WŁ. WÓYCICKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Podano i zinterpretowano kształt krzywych charakteryzujących zmiany ciepła właściwego (C_p) wywołane zmianami składu mieszanin: pirydyna— n -heksan, n -heptan, n -oktan, n -nonan oraz kwas octowy— n -heksan, n -heptan, n -oktan. Omówiono i porównano wartości ΔC_p ($\Delta C_p = C_{pobs} - C_{pobl}$) dla układu kwas octowy — n -heksan z podobnymi wartościami uzyskanymi dla układu kwas octowy — benzen w pracach innych autorów.

Na podstawie przebiegu krzywych C_p w układach dwuskładnikowych: n -heksan—pirydyna, pirydyna—kwas octowy, kwas octowy— n -heksan podano i scharakteryzowano kształt powierzchni ciepła właściwego mieszaniny trójskładnikowej: kwas octowy—pirydyna— n -heksan. Zestawiono i porównano doświadczalnie znalezione wartości C_p dla układu trójskładnikowego z danymi uzyskanymi na drodze teoretycznej.

Pomiary wykonano metodą porównawczą za pomocą kalorymetrów bliźniaczych.

OFCh-103

Kinetyka siarczowania alkoholi

Sulphidation Kinetics of Alcohols

M. WRÓŃSKI

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu, Łódź

Przebieg siarczowania alkoholi jednowodórtenowych od metylowego do butylowego wyraża się równaniem

$$\frac{k_1 K}{k_2} \xi = 1n \frac{a}{a-x}$$

gdzie K — stała równowagi reakcji między alkoholem i NaOH ,

k_1 — stała szybkości siarczowania

k_2 — stała szybkości hydrolizy dwusiarczku węgla,

ξ — stężenie produktów ubocznych $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CS}_3$

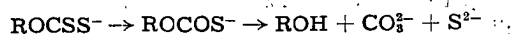
Obliczone iloczyny $k_1 K$ maleją w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego alkoholu.

Rozkład ksantogenianów prostych alkoholi przebiega zgodnie z równaniem

$$\frac{-dx}{dt} = k_3 x + k_4 x [\text{NaOH}]^2$$

Alkohole posiadające dodatkowe grupy (allylowe, furfurylowe, kwas glikolowy) siarczkują się szybciej, jednak ksantogeniany ulegają również szybszemu rozkładowi.

Polialkohole zachowują się w zależności od struktury różnie. Polialkohole łańcuchowe (etylenoglikol, gliceryna) posiadające grupy OH przy sąsiednich atomach węgla tworzą nietrwałe ksantogeniany, które szybko ulegają hydrolizie według schematu



Jeżeli dwie grupy OH występują przy tym samym atomie węgla (glikol metylenowy) ksantogeniany ulegają hydrolizie natychmiast po utworzeniu.

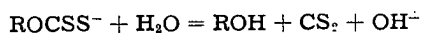
Jeżeli natomiast grupy OH są przedzielone mostkiem metylenowym (propan-diol-1,3), to utworzone ksantogeniany są znacznie trwalsze.

Wyrażenie na szybkość siarczkowania polialkoholi przedstawia się następująco

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) [\text{NaOH}] [\text{CS}_2]$$

przy czym zarówno wartość k jak a oblicza się z danych kinetycznych. Znajac wartość a oraz stężenie polialkoholu łatwo obliczyć, ile grup OH jest w danych warunkach zdolnych do siarczkowania. W ten sposób zbadano: skrobię, celulozę, kwas alginowy, glikozę, sacharozę. Związki te, w odróżnieniu od polialkoholi łańcuchowych, tworzą znacznie trwalsze ksantogeniany, przy czym NaOH i obojętne elektrolity hamują szybkość rozkładu.

Stała szybkości rozkładu ksantogenianów polialkoholi zależy od liczby grup ksantogenowych występujących w cząsteczce, przy czym rozkład następuje w myśl równania,



W przypadku monoksantogenianu sacharozy rozkład przebiega zgodnie z równaniem reakcji I-rzędowej.

OFCh-104

Nowy typ dodatnio-ujemnego trójskładnikowego azeotropu

A New Type of Ternary, Positive-Negative Azeotrope

D. WYRZYKOWSKA-STANKIEWICZ

Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Rozważania możliwości tworzenia się azeotropów oparte o zasięgi azeotropowe nasunęły przypuszczenie, że poza dotychczas znanymi typami dodatnio-ujemnych azeotropów, w których decydującą rolę odgrywał 2-składnikowy azeotrop ujemny, możliwe jest także tworzenie się azeotropów siódmych w układach nie zawierających 2-składnikowego azeotropu ujemnego. Stwierdzono, że w układzie pirydyna (P)-toluen(H)-alkohol izoamylowy(A) poszczególne składniki tworzą:

- a) P-H dodatni azeotrop o zawartości 20,0% wag. P i obniżeniu azeotropowym 0,78°C (wyniki zgodne z danymi literaturowymi);

- b) H-A azeotrop dodatni o zawartości 12,0% A i obniżeniu azeotropowym 0,65°C;
- c) P-A azeotrop o nieznacznym ujemnym odchyleniu od prawa Raoult'a.

Zbadano metodą ebulliometryczną kształt powierzchni temperatur wrzenia powyższego układu trójskładnikowego i stwierdzono, że tworzy się w nim azeotrop trójskładnikowy siodłowy o obniżeniu azeotropowym 0,45°C w stosunku do najniżej wrzącego składnika, tj. toluenu.

Tworzenie się trójskładnikowego azeotropu siodłowego potwierdzono ponadto za pomocą destylacji.

OFCh-105

Oszacowanie ładunków efektywnych w orbitalach Slatera dla węgla

An Estimate of the Effective Charges in the Slater's Orbitals of Carbon

K. ZALEWSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Teoretyczne gęstości elektronów, obliczone przy pomocy orbitali Slatera, wyśredniowano po drganiach atomów, zakładając, że atomy drgają harmonicznie w polu sił o potencjale sferycznie symetrycznym. Wyniki porównano z danymi o gęstości chmury elektronowej w drobinach naftalenu i antracenu, uzyskanymi z dyfrakcji promieni X na odpowiednich kryształach. Stałą siłową i ładunek efektywny dla elektronów drugiej warstwy dopasowywano dla każdego z atomów z osobna. Optymalne ładunki efektywne dla wszystkich dwunastu niezależnych atomów węgla okazały się wyższe od 3,18.

OFCh-106

Zastosowanie metody L.C.A.O. do dużych drobin

The L.C.A.O. Method for Large Molecules

K. ZALEWSKI

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Kraków

Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Rozwiązano, w przybliżeniu Hückla, problem własny dla płyty prostokątnej, zbudowanej z łańcuchów poliacenów, ustawionych pierścieni nad pierścieniem. Rozwiązanie polega na uzupełnieniu drobin do kryształu jednowymiarowego, zastosowaniu metody Blocha i odczytaniu z funkcji własnych kryształu funkcji wła-

snych drobiny. Uzyskany wynik daje jako przypadki szczególne poziomy energetyczne i funkcje własne dla polienów, poliacenów, polifenili, polirylenów i dla dwuwymiarowego kryształu grafitu.

OFCh-107

Związek równań metody L.C.A.O. z pewnymi równaniami funkcyjnymi

On the Regulation between the L.C.A.O. Method and Certain Functional Equations

K. ZALEWSKI

*Instytut Chemii Fizycznej PAN, Kraków
Katedra Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków*

Rozwiązano dokładnie, w klasie funkcji analitycznych, równania funkcyjne, stanowiące ogniwo łączące metody L.C.A.O. i F.E. Okazało się, że na ogół posiadają one tylko rozwiązania banalne, co obala jeden z dowodów równoważności wymiennych metod.

OFCh-108

Własności powierzchniowe roztworów niektórych związków fizjologicznie czynnych

Surface Properties of the Solutions of Some Physiologically Active Compounds

B. ZAPIÓR

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Badano wpływ zamiany anionu soli pewnych zasad organicznych na własności powierzchniowe ich wodnych roztworów. Zbadano następujące sole: siarczan i walerianian chininy, chlorowoderek i fosforan kodeiny oraz chlorowoderek i azotan dwumetyloamino-amylokainy. W żadnym z badanych przypadków nie stwierdzono wyraźnego wpływu zamiany anionu na własności powierzchniowe.

Z kolei zbadano własności powierzchniowe roztworów chlorowodoru etylomorfiny i roztworów dwuhydrooksykodeinonu. Związki te wykazały znaczną aktywność powierzchniową. Przedstawiając potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe roztworów badanych w funkcji pH oznaczono metodą Kamińskiego stałe dysocjacji wspomnianych połączeń.

Własności powierzchniowe roztworów dioniny i kodeiny podlegają regule Traubego. Stwierdzono również paralelizm obydwu własności powierzchniowych badanych związków.

OFCh-109

Wpływ jonów wodorowych na własności powierzchniowe roztworów niektórych substancji organicznych

The Influence of Hydrogen Ions on the Surface Properties of the Solutions of Some Organic Compounds

B. ZAPIÓR

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zmierzono potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe roztworów niektórych leków w różnych stężeniach jonów wodorowych. Badano roztwory dwumetyloaminostowainy (alipiny); chlorowodoru kotarniny (styptycyny), salicylanu fenylu, kwasu glutaminowego i *coffeinum antipirine citricum*. Oznaczono stałe dysocjacji alipiny i kotarniny metodą B. Kamieńskiego przez obliczenie własności elektrokapilarnych tych związków w różnych stężeniach jonów wodorowych.

Stwierdzono nieznaczny wpływ jonów wodorowych na potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe roztworów salicylanu fenylu i specyfiku *coffeinum-antypirine-citricum*. Kwas glutaminowy wykazuje bardzo słabą aktywność na granicy faz roztwór — powietrze.

W większości przypadków stwierdzono paralelizm obydwu własności powierzchniowych roztworów badanych.

OFCh-110

Zastosowanie zasady stanów odpowiadających do wyznaczania parametrów azeotropowych P, T, V, X, pod wysokimi ciśnieniami

Application of Corresponding States Rule for the Determination of the Azeotropic Parameters P, T, V, X under High Pressures

A. ZAWISZA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Zasada stanów odpowiadających wymaga, aby równanie stanu było spełnione w postaci

$$P/P_c = F(T/T_c; V/V_c) \quad (1)$$

P_c — ciśnienie krytyczne

T_c — temperatura krytyczna

V_c — objętość krytyczna

przy czym F jest funkcją uniwersalną dla wszystkich substancji.

Jednakże substancje rzeczywiste wykazują odchylenia od tej zasady, przy czym tym gorzej zasada jest spełniana, im bardziej cząsteczka jest asymetryczna i im większy jest efekt grupy polarnej.

Założono, że dla azeotropu dwuskładnikowego zachodzi następująca zależność:

$$F_{az}\left(\frac{T_{az}}{T_c}; \frac{V_{az}}{V_c}\right) = X_1 F_1\left(\frac{T_1}{T_c}; \frac{V_1}{V_c}\right) + X_2 F_2\left(\frac{T_2}{T_c}; \frac{V_2}{V_c}\right) \quad (2)$$

przy czym F_{az} jest funkcją zredukowanego ciśnienia dla azeotropu, F_1 i F_2 zaś dla substancji czystych. Znak az odnosi się do azeotropu, 1 i 2 do obu składników czystych. X_1 i X_2 — ułamki molowe składników w azeotropie.

Założenie to sprawdzono na układach, które wymieniono na końcu.

W celu obliczenia parametrów azeotropowych pod różnymi wysokimi ciśnieniami wykreśla się zależność ciśnienia od temperatury w układzie współrzędnych zredukowanych dla substancji czystych, za pomocą równania (2) znajduje się zredukowane funkcje dla mieszaniny. Porównano obliczone i doświadczalne parametry azeotropowe pod wysokimi ciśnieniami dla następujących układów: $C_3H_8-SF_6$, $C_3H_8-H_2S$, $H_2O-C_2H_5OH$, $CO_2-C_3H_8$, $H_2S-C_2H_6$, $C_2H_6-C_2H_2$, $N_2O-C_2H_6$

Odchylenia nie przekraczają: dla ciśnień 0,3 atm., dla temperatur 0,3°C, a dla składów 2% mol.

OFCh-111

Temperatury krytyczne w seriach homologicznych

Critical Temperatures in the Homologues Series

A. ZAWISZA

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Teoria roztworów podobnych Lonquet-Higginsa daje następującą zależność na temperaturę krytyczną mieszaniny:

$$T_m^c = T_1^c x_1^2 + 2T_{1,2}^c x_1 x_2 + T_2^c x_2^2 \quad (1)$$

gdzie x_i — jest składem mieszaniny wyrażonym w ułamkach molowych, T_i^c — temperaturą krytyczną składników (w °K), $T_{1,2}^c$ — jest temperaturą krytyczną hipotetycznej substancji, której oddziaływania zachodzą pomiędzy różnymi cząsteczkami w mieszaninie.

Jeżeli we wzorze (1) podzielimy obie strony przez T_2^c , to otrzymamy:

$$\frac{T_m^c}{T_2^c} = \frac{T_1^c}{T_2^c} x_1^2 + \frac{2T_{1,2}^c}{T_2^c} x_1 x_2 + x_2^2 \quad (2)$$

Jeżeli będziemy rozpatrywać zależność temperatury krytycznej od składu mieszaniny w układach utworzonych przez dany czynnik o temperaturze krytycznej T_1^c z serią homologów o temperaturze krytycznej T_2^c , T_3^c , T_n^c , to można założyć, że zachodzi zależność:

$$\frac{T_{1,2}^c}{T_2^c} = \frac{T_{1,3}^c}{T_3^c} = \frac{T_{1,n}^c}{T_n^c}$$

Dla stałego składu mieszaniny zależność (2) będzie wtedy zależnością liniową, a tangens kąta α , jaki linia ta będzie tworzyła z osią, na której odłożono wartość

$\frac{T_1^c}{T_2^c}$, będzie wynosił x_1^2 .

Zależność (2) została sprawdzona na układach utworzonych z serii normalnych węglowodorów alifatycznych z kwasem octowym i z pirydyną, oraz serii normalnych alkoholi alifatycznych z pirydyną.

W powyższych układach zależność (2) jest rzeczywiście liniowa, natomiast tangens kąta α różni się nieco od x_1^2 . Odchylenia te są spowodowane tym, że zależność (1) nie stanowi zbyt dobrego przybliżenia ujmującego zależność temperatury krytycznej od składu mieszaniny.

OFCh-112

O elastycznym zachowaniu się stopionego polikapronamidu podczas przepływu przez krótkie kanaliki

On Elastic Behaviour of Fused Polycapromide Flowing Through Short Little Canals

A. ZIABICKI, K. KĘDZIERSKA

Pracownia Fizykochemiczna GZWS, Gorzów Wlkp.

Przepływowi stopionego włóknotwórczego polikapronamidu (poliamidu 6) przez kanaliki o średnicy 0,1 — 2,0 mm i stosunku $l/d = 0,5 — 3,0$ towarzyszy rozszerzenie strumienia u wylotu z kanałika o kilkadziesiąt lub kilkaset procent w stosunku do przekroju otworu. Wielkość tego rozszerzenia zależy od wymiarów kanałika, temperatury stopu oraz natężenia przepływu. Zjawisko to wynika z istnienia w stopie naprężeń wewnętrznych, które nie ulegają całkowitej relaksacji przy czasie deformacji krótkim w porównaniu z czasami relaksacji (czas przepływu stopu przez kanałik rzędu 0,1 — 100 milisekund). Zależność maksymalnego rozszerzenia strumienia od czasu deformacji nie jest zgodna z równaniem Maxwella. Należy przypuszczać, że zjawisko rozszerzenia strumienia ma charakter ogólny dla stopów polimerów o długich, łańcuchowych cząsteczkach.

OFCh-113

Urządzenia stosowane przy pomiarze małych efektów cieplnych za pomocą kalorymetru labiryntowego

Labyrinth Calorimeter Equipment for Determining Small Heat Effects

W. ZIELENKIEWICZ

Zakład Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

W roku 1935 pod kierunkiem prof. dra W. Świętosławskiego opracowano nowy typ kalorymetru do pomiaru długotrwałych efektów cieplnych.

Zasada kalorymetru polega na wymianie cieplnej pomiędzy substancją reagującą w naczynku kalorymetrycznym a opływającą je cieczą. W celu zabezpieczenia od strat cieplnych kalorymetr otoczono dwoma przepływowymi labiryntami: dolnym i górnym.

W czasie wojny kalorymetr został zniszczony. Obecnie skonstruowano nowy kalorymetr. Różni się on nieco od stosowanego w okresie przedwojennym. Zasadnicze zmiany wprowadzono w urządzeniach do pomiaru ilości przepływającej cieczy i pomiaru różnic temperatury. Skonstruowano przepływomierz przechyłny. Do pomiaru różnic temperatury zastosowano termostos. Skonstruowano specjalne urządzenie do pomiaru i automatycznej rejestracji powstałej w termostosie siły termoelektrycznej. Poza tym w termostacie wodnym zamontowano urządzenie do stałej kontroli wahań temperatury.

OFCh-114

O nowym przyrządzie służącym do pomiaru entalpii parowania cieczy

Apparatus for Determining the Enthalpy of Evaporation of Liquids

W. ZIELENKIEWICZ

Zakład Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Zbudowano przyrząd do pomiaru entalpii parowania cieczy indywidualnych oraz homo- i heteroazeotropów w ich normalnych temperaturach wrzenia ($p = 1 \text{ atm}$). Konstrukcja aparatu oparta jest na zasadzie opracowanej w 1919 roku przez W. Świętosławskiego i A. Dorabiałską. Przyrząd zastosowany przez wyżej wymienionych autorów był ulepszony w 1957 roku przez D. Tworka. Aparat składa się z kolby do wytwarzania pary badanej cieczy, przegrzewacza oraz układu kalorymetrycznego.

Wprowadzane obecnie zmiany miały na celu:

- 1) zapewnienie stałej temperatury w przegrzewaczu oraz jej kontroli;
- 2) zapewnienie kontroli temperatury pary wchodzącej do kalorymetru.

Stałą temperaturę przegrzewacza uzyskano przez zmianę jego kształtu oraz zastosowanie odpowiedniego systemu grzejnego, kontrolę temperatury — przez umieszczenie w pięciu miejscach przegrzewacza czujników pomiarowych (termopar). Drugi warunek spełniono przez zastosowanie kondensatora ze specjalnym czujnikiem pomiarowym, który wskazuje temperaturę pary bezpośrednio wchodzącej do kalorymetru.

Zbudowany przyrząd umożliwia pomiar entalpii parowania cieczy z dokładnością setnych części procentu błędu względnego.

OFCh-115

Azeotropia wieloskładnikowa

The Multicomponent Azeotropy

K. ZIĘBORAK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Azeotropy trój- i czteroskładnikowe tworzą się często w czasie destylacji mieszanin wieloskładnikowych wykonywanej w technice czy laboratorium. Możliwości ich powstawania określają różnice temperatur wrzenia składników i wielkość odchylen od prawa Raoult'a, którą można zgodnie z definicją Świętosławskiego

określić jako wartość zasięgu azeotropowego substancji A (czynnika azeotropowego) w stosunku do odpowiedniej serii homologów.

Z przeprowadzonych przez zespół pracowników katedry badań doświadczalnych wynika, że zarówno stężenia jak i temperatury wrzenia w seriach azeotropów trójskładnikowych (dodatnich i dodatnio-ujemnych) jak i czteroskładnikowych zmieniają się w prawidłowy sposób dający się opisać za pomocą prostych zależności matematycznych.

Nie stwierdzono żadnej sprzeczności z termodynamicznie sformułowanymi warunkami koniecznymi i wystarczającymi dla utworzenia się azeotropu trójskładnikowego. Wykazano doświadczalnie, że azeotropy trójskładnikowe z ekstremum II rodzaju (dodatnio-ujemne) mogą się tworzyć nawet wtedy, gdy w układzie występuje tylko jeden azeotrop dwuskładnikowy dodatni lub ujemny, jeżeli tylko spełnione są odpowiednie warunki co do temperatur wrzenia składników.

OFCh-116

Badania polarograficzne katalitycznych fal niektórych pochodnych pirymidyny i hydantoiny w amoniakalnych roztworach kobaltu (II)

Polarographic Investigations of Catalytic Waves of Several Pyrimidine and Hydantoine Derivatives in Ammoniacal Cobalt (II) Solutions

P. ZUMAN, E. KUIK

*Institut Polarograficzny Czechosłowackiej Akademii Nauk, Praga (CSR)
Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń*

Spośród badanych związków 5,5-dwufenylo-2-tiohydantoina, 5,5-dwufenylo-2,4-dwutiohydantoina, 2-tiocytosyna i 2,4-dwutopirymidyna wykazywały fale katalityczne. Porównano je z falami katalitycznymi cystyny. Na podstawie różnych zależności prądu katalitycznego od pH, siły jonowej, stężenia kobaltu i stężenia żelatyny zaobserwowane prądy katalityczne podzielono na trzy typy, którym przypisano różne mechanizmy.

Aktywność katalityczna rośnie ze wzrostem liczby atomów siarki w cząsteczce i jest większa dla pochodnych hydantoiny niż pirymidyny. Dla 2-tiopochodnych pirymidyny, zależnie od podstawnika w położeniu 4, aktywność katalityczna rośnie w szeregu $-OH < -NH_2 < -SH$.

Zależności strukturalne wyjaśniono zmianą kwasowości donora protonów oraz wpływem na tworzenie kompleksów związków heterocyklicznych z kobaltem. Obydwa czynniki mogą zależeć od zmian równowag tautomerycznych.

FOCh-1117

Reversibilität bei Gleichgewichts-Chinonen

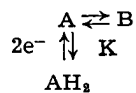
ECKARD BAUER

*Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena*

Bei der Synthese von 2-N(β -oxyäthyl)-alkyl-aminoderivaten wurde bei einer bestimmten Gruppe dieser Verbindungen ein abweichendes physikalisch-chemisches Verhalten gefunden. Diese Verbindungen existieren in zwei Lösungsformen

und weisen im Polarogramm eine Doppelstufe auf, deren Verhältnis sich mit Variation des Lösungsmediums und der Temperatur ändert. Von den beiden Substanzformen wird die eine reversibel und die andere irreversibel an der Hg-Tropfelektrode reduziert. Das entsprechende Hydrochinon wird in einer Stufe bei einem Potential oxydiert, das mit dem der ersten katodischen Stufe identisch ist.

Der Reversibilitätsgrad wird nach der Umschaltmethode von Kalousek und oszillopolarographisch untersucht und folgendes Reaktionsschema näher diskutiert:



SEKCJA
CHEMII ORGANICZNEJ

ChO-1

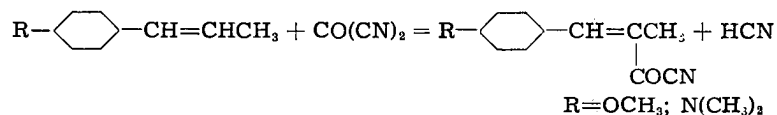
O reaktywności układu etylenowego względem cyjanku karbonylu

On the Ethylenic Link Reactivity Towards Carbonyl Cyanide

O. ACHMATOWICZ, O. ACHMATOWICZ (jr.), K. BELNIAK, J. WRÓBEL

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

W dalszym ciągu badań nad wyświetleniem wpływu podstawników na reaktywność układu etylenowego względem cyjanku karbonylu w aryloolefinach typu styrenu przeprowadzono doświadczenia nad działaniem tego cyjanku na beta-metylstyren (I), p-metoksy-beta-metylostyren (II) i p-dwumetyloamino-beta-metylostyren (III). Stwierdzono, iż podczas gdy (I) nie reaguje z cyjankiem karbonylu, (II) i (III) wchodzi z nim w działanie bez trudności, dając odpowiedni cyjanek kwasowy i cyjanowodór:



Większą — w porównaniu z (I) — reaktywność (II) i (III) względem cyjanku karbonylu uzależniają autorzy od zawartych w tych związkach w położeniu para grup OCH_3 wzgl. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, przypisując tym grupom zdolność powiększania gęstości chmury elektronowej na beta atomie węgla, co ułatwia elektroficzny atak na ten węgiel ze strony grupy karbonylowej cyjanku karbonylu.

ChO-2

O reakcjach cyjanku karbonylu katalizowanych przez bezwodny chlorek glinowy

On the Reactions of Carbonyl Cyanide Catalyzed by Anhydrous Aluminium Chloride

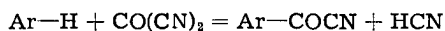
O. ACHMATOWICZ, O. ACHMATOWICZ (jr.), M. LEPLAWY

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

W pracy wykazano, iż pomimo strukturalnego podobieństwa cyjanek karbonylu i fosgen nie zawsze zachowują się analogicznie. Np. podczas gdy cyjanek karbonylu z niektórymi olefinami reaguje w sensie kondensacji monoenowej [Achmatowicz O., Werner-Zamojska F. *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III*, 5, 923 (1957)], a z die-

nami zachodzą addycje cykliczne w położenie 1—4 [Achmatowicz O., Zamojski A., *Croatia Chem. Acta*, 29, 269 (1957)] bądź 1-2 [Achmatowicz O., Leplawy M., *Bull. Acad. Polon. Sci.: Cl. III*, 7, 409 (1958)], — fosgen tego rodzaju reakcjom nie ulega. Próby uzyskania pozytywnego wyniku przez zastosowanie BF_3 jako katalizatora powodowały dimeryzację (trójmetyloetylen, styren, 1,1-dwufenyloetylen) albo polimeryzację (2,3-dwumetylobutadien-1,3) węglowodorów.

Podobieństwo między fosgenem a cyjankiem karbonylu stwierdzono w reakcjach tego ostatniego z połączeniami aromatycznymi prowadzonych w obecności bezwodnego chlorku glinowego. Zbadane na przykładach: benzenu, toluenu, *o*-, *p*-, i *m*-ksylenów, naftalenu, *beta*-metylonaftalenu, dwufenyłu, chlorobenzenu, bromobenzenu, anizolu i *beta*-metoksynaftalenu reakcje te przebiegały z wydzielaniem się cyjanowodoru i utworzeniem odpowiednich cyjanków kwasowych:



ChO-3

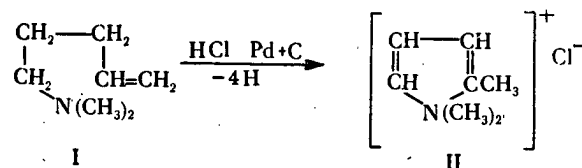
○ n-cyklizacji trzeciorzędowych amin nienasyconych za pomocą kwasów w obecności palladu

On the N-Cyclization of Tertiary Unsaturated Amines by Acids in Palladium Presence

O. ACHMATOWICZ, S. ACHMATOWICZ, WŁ. RODEWALD
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

W doświadczeniach na związkach modelowych wykazano, że zaobserwowana po raz pierwszy na przykładzie wywodzącej się z dwuhydrostrychniny *des*-zasady D [Achmatowicz O., Robinson R., *J. Chem. Soc.* 1934, 581] wewnątrzcząsteczkowa N-cyklizacja zachodząca w środowisku kwasowym pod wpływem katalizatora palladowego lub platynowego jest przeobrażeniem, któremu ulegać mogą również trzeciorzędowe aminy nienasycone o prostszej budowie, jeżeli posiadają podwójne wiązanie w położeniu 4,5 lub 3,4.

Najciekawszy przebieg miała reakcja z 5-dwumetyloaminopentenem-1' (I): skłócany w roztworze rozcieńczonego kwasu solnego lub octowego z katalizatorem węglo-palladowym szybko ulegał w temp. pokojowej wewnątrzcząsteczkowej N-cyklizacji i jednocześnie odwodorowaniu, dając — zamiast pierwotnie oczekiwanego chlorku (octanu) N-dwumetylo-*alfa*-metylopyrolidyniowego względnie chlorku *n*-dwumetylo-piperidyniowego — chlorek (octan) N-dwumetylo-*alfa*-metylo-pyrroloniowy (II); jodek, t. topn. 270—272°, chloroplatynian, t. topn. 230—231°):



Wzór (II), ustalony metodami chemicznymi, potwierdzono pomiarami absorpcji w obszarze podczerwonym.

ChO-4

• O katalitycznej wodorolizie czwartorzędowych soli alkaloidów
Strychnos nux vomica

• On the Catalytic Hydrogenolysis of Quaternary Salts of Alkaloids *Strychnos Nux Vomica*

O. ACHMATOWICZ, S. ACHMATOWICZ, WŁ. RODEWALD
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Wznawiając po wieloletniej przerwie prace nad dotąd nie wyswietlonymi przemianami alkaloidów *Strychnos nux vomica*, podjęto doświadczenia nad katalityczną wodorolizą czwartorzędowych soli strychniny i neostrychniny. Najpodatniejszym do tej degradacji okazał się metylooctan strychniny (I). Obok poprzednio opisanych [Achmatowicz O., *Roczn. Chemii*, 13, 25 (1933)] dwuhydro-chano-Nb-metylohydrostrychniny (II) i chano-Nb-metylohydrostrychniny (III), której wzór cząsteczkowy poprawiono obecnie z $C_{22}H_{26}O_2N_2$ na $C_{22}H_{28}O_2N_2$ i w związku z tym należy ją odtąd traktować jako izomer (II), — z (I) otrzymano dwie dalsze *des*-zasady: 1) $C_{22}H_{26}O_2N_2$ (IV), t. topn. 193—194° (metylojodek, t. topn. 234—236°, metylochlorek, t. topn. 209—210°, nadchloran, t. topn. 210—212°) i 2) $C_{22}H_{28}O_2N_2$ (V), t. topn. 119—120° (metylojodek, t. topn. 252—254°, nadchloran, t. topn. 267—269°, pikrynian, t. topn. 200—210°). Posługując się metodami elektrowodowania i katalitycznego uwodowania, uzyskano dane rzucające nowe światło na stosunki łączące wymienione związki ze sobą oraz z produktami otrzymanymi poprzednio drogą wyczerpującego metylowania metylowęglanu dwuhydrostrychnidyny [Achmatowicz O., Robinson R., *J. Chem. Soc.*, 1934, 582] lub przez redukcję metylosiarczanu strychniny i strychnidyny za pomocą amalgamatu sodowego [Perkin W. H., Robinson R., Smith J. C., *J. Chem. Soc.*, 1934, 574]. Wykazano np., że 1) *des*-zasada (IV) łatwo pobiera dwa atomy wodoru (Pt), przechodząc w (V); 2) *des*-zasady (II) i (III) redukowane elektrolitycznie przechodzą w tę samą dwuhydro-chano-Nb-metylohydrostrychnidynę [Achmatowicz O., *Roczn. Chemii*, 13, 25 (1933)]; 3) w procesie elektrowodowania ze związku (V) tworzy się zasada typu strychnidyny, $C_{22}H_{30}ON_2$ (VI), t. topn. 115—116° (dwumetylodwujodek, t. topn. 178—179°); 4) elektrowodowanie (VI) prowadzi do produktów typu dwuhydrostrychnidyny i heksahydrostrychniny blisko spokrewnionych z produktami elektrowodowania (V).

W przypadku metylooctanu neostrychniny wodoroliza katalityczna przebiega ze znacznie niższą wydajnością, daje jednak takie same produkty.

ChO-5

Synthesis of Peptides Derived from α -Aminoisobutyric Acid

G. W. KENNER AND M. T. LEPLAWY
University of Liverpool, England

Apart from a few examples in the early literature, the incorporation of α -aminoisobutyric acid into peptides has been neglected. The recent discovery of this amino-acid amongst the hydrolytic fragments of an antibiotic has made the problem more important.

The process of joining two residues of α -aminoisobutyric acid is severely hindered by steric effects of the methyl groups; for instance, the usual methods

fail to couple its benzyloxycarbonyl derivative with its methyl ester, and even the sulphuric anhydride method yields only 10% of the benzyloxycarbonyldipeptide ester. However, the lack of a hydrogen atom at the *alpha* carbon atom gives exceptional scope to the oxazolone method; there is no question of racemisation, and side-reactions through condensation at the *alpha* carbon atom are excluded. Excellent yields are therefore obtainable through the oxazolones derived, through dehydration with acetic anhydride, from protected peptides with a C-terminal residue of α -aminoisobutyric acid.

4:4-Dimethyloxazol-5-one has been prepared in solution and identified by infrared spectroscopy; some of its reactions are unusual. 4:4-Dimethyl-2-trifluoromethyloxazol-5-one is useful for adding a single residue of α -aminoisobutyric acid to the ester of a peptide or an amino-acid.

ChO-6

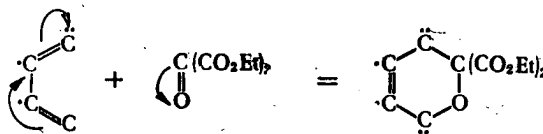
O dienofilowych właściwościach mezoksalanu dwuetylowego

On the Dienophilic Properties of Diethyl Mesoxalate

O. ACHMATOWICZ, A. ZAMOJSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Kontynuując prace nad dienofilowymi właściwościami mezoksalanu dwuetylowego [Achmatowicz O., Zamojski A., *Croatica Chem. Acta* 29, 269], zbadano jego działanie na następujące połączenia dienowe: izopren, pentadien-1,3, heksadien-2,4, 1,3-cykloheksadien, 1-fenylobutadien, ester metylowy kwasu sorbowego, 1,4-dwufenylobutadien i tetracyklon. Wszystkie te połączenia, z wyjątkiem dwóch ostatnich, reagowały z mezoksalanem dwuetylowym w sensie przyłączenia cyklicznego z utworzeniem odpowiednich pochodnych dwuhydropiranu:



Reakcje zachodziły w temp. 100—120; wydajności były mierne.

ChO-7

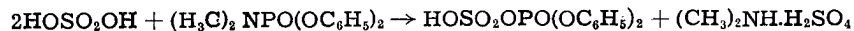
Reakcje n-dwumetyloamidoestrów kwasu fosforowego z kwasem siarkowym i jego pochodnymi

Reactions of Phosphoric Acid N-Dimethylamidoesters with Sulphuric Acid and its Derivatives

Z. SKROWACZEWSKA L. ACHREMOWICZ

I Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Wrocław

Przeprowadzone doświadczenia stanowią ciąg dalszy badań nad wpływem kwasów na wiązanie P-N- w związkach fosforoorganicznych. Stwierdziliśmy, że kwas siarkowy, podobnie jak kwasy chlorowcowodorowe i organiczne karboksylowe, rozrywa to wiązanie w środowisku bezwodnym w myśl reakcji:



Z produktów reakcji wyodrębniliśmy siarczan dwumetyloaminy; nie udało się wyizolować bardzo nietrwałego bezwodnika kwasu siarkowofosforowego.

Rozdział produktów reakcji był łatwiejszy, gdy zamiast kwasu siarkowego użyto benzenosulfonowego. Wydzielano w stanie czystym powstającą prawie w 100%-owej wydajności sól dwumetyloaminy i kwasu benzenosulfonowego, a bezwodnik benzenosulfonowodwufenoksyfosforowy zidentyfikowano w sposób pośredni. Bezwodnik ten wykazuje bardzo energiczne działanie fosforylujące. W reakcji z aniliną powstawał prawie ilościowo i momentalnie anilid kwasu dwufenoksyfosforowego.

W dalszych badaniach zajmiemy się fosforylacją związków ważnych biochemicznie.

ChO-8

Wpływ chlorowca na kierunek enolizacji chlorowcopochodnych acetonu w obecności chlorowodoru II

The Influence of Halogen on Enolization Direction in Acetone Halogen Derivatives in Presence of Hydrogen Chloride

Z. BAŃKOWSKA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

W oparciu o wyniki reakcji chlorowania chloro-, bromo- i 1,1-dwuchloroacetonu w obecności chlorowodoru oraz reakcji tych związków z KJ w roztworze kwaśnym i obojętnym przeprowadzono dyskusję nad wpływem chlorowca na kierunek enolizacji chlorowcopochodnych acetonu w środowisku kwaśnym.

Na podstawie otrzymanych wyników wysunięto hipotezę, że powstawanie enolu II $\text{XCH}_2\text{-C=CH}_2$ można uzasadnić wpływem hiperkoniugacji chlorowca, dysku-



towanym już niejednokrotnie w interpretacjach przebiegu reakcji. Wpływ ten występujący w kationie mezomerycznym $\text{X-CH}_2\text{-C-CH}_3$ przeciwstawia się efektowi



indukcyjnemu chlorowca, tym samym utrudnia odłączenie się protonu od węgla 1, co sprzyja powstawaniu enolu II.

ChO-9

Pewne chloropochodne bromoacetonu. Kierunek enolizacji bromo- i chloroacetonu wobec chlorowodoru I

Some Halogen Derivatives of Bromoacetone. Enolization Direction of Bromo- and Chloroacetone in Presence of Hydrogen Chloride

Z. BAŃKOWSKA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Otrzymano w stanie czystym 1-chloro-1-bromoaceton przez rozpad ketonowy α -chloro- α -bromoacetylooctanu etylu, 1-chloro-3-bromoaceton — przez wymrożenie produktu reakcji dwuazochloroacetonu z bromowodorem.

Starano się wyjaśnić, czy wpływ ten jest zgodny z oczekiwanym efektem elektronowym podstawnika. Przeprowadzono kondensację chloroacetonu z następującymi tiomocznikami: N_1 -*p*-metylofenylo-, N_1 -*p*-chlorofenylo-, N_1 -*p*-sulfamylfenylo- oraz N_1 -*p*-sulfamylbenzylo- N_3 -fenylo tiomocznikiem.

Wyodrębniono tworzące się w reakcji izomery, określono ich stosunek ilościowy, ustalono ich budowę na podstawie wyników reakcji z dwusiarczkiem węgla. Dwusiarczek węgla powoduje rozerwanie podwójnego wiązania w układzie $>C=N-R$ z utworzeniem odpowiedniego izorodanku oraz tiotiazolinonu.

W wyżej wymienionej reakcji otrzymano następujące nie opisane dotąd anile 4-metylo- Δ^4 -tiazolinonu-2 oraz związek 6, analogiczny do związku 4, ale otrzymany z *p*-sulfamylbenzyloaminy:

1. Anil 3-*p*-metylofenylo-4-metylo- Δ^4 -tiazolinu-2, t. t. 119—120°
2. *p*-Metyloanil 3-fenylo-4-metylo- Δ^4 -tiazolinonu-2, t. t. 133—134°
3. *p*-Chloroanil 3-fenylo-4-metylo- Δ^4 -tiazolinonu-2, t. t. 138—139°
4. *p*-Sulfamylanil 3-fenylo-4-metylo- Δ^4 -tiazolinonu-2, t. t. 225—227°
5. Anil 3-*p*-sulfamylbenzylo-4-metylo- Δ^4 -tiazolinonu-2, t. t. 167—168°
6. 2-*p*-Sulfamylbenzyloimino-3-fenylo-4-metylo- Δ^4 -tiazolina t. t. 210—211°.

Powiązanie w zakresie otrzymanych połączeń układu tiazolinowego i aryloazotynowego pozwala oczekiwać pewnych efektów farmakologicznych.

ChO-12

O kilku nowych pochodnych tetrahydro-1,3-oksazyny

On Some New Derivatives of Tetrahydro-1,3-oxazine

CZ. BEŁŻECKI, E. ECKSTEIN, T. URBAŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II, Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Przez kondensację *m*- i *p*-arylo-fenylnitrometanów z aldehydem mrówkowym otrzymano szereg 2-arylo-2-nitro-1,3-propandiolu. Kondensując je z aldehydem mrówkowym oraz aminami uzyskano 5-nitro-5-arylo-czterohydro-1,3-oksazyny. Stwierdzono, iż związki te hydrolizują się w środowisku kwaśnym z odszczepieniem 1 mola aldehydu mrówkowego i utworzeniem się odpowiednich *N*-podstawionych 2-nitro-2-arylo-3-amino-propandiolu.

ChO-13

Wyodrębnienie i dowód budowy *d*, *l*- ψ -izo-efedryny

Isolation of Rac- ψ -Isoephedrine and Determination of its Structure

CZ. BEŁŻECKI, J. LANGE

Katedra Technologii Organicznej II, Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Działaniem metyloaminy na *cis*-1,2-epoksy-fenylopropan otrzymano mieszaninę aminoalkoholi, z której wyodrębniono *d*, *l*- ψ -efedrynę oraz niewielkie ilości *d*, *l*- ψ -izo-efedryny. Budowę tej ostatniej udowodniono na drodze odbudowy do 1-fenylo-1-metylo-amino-propanu.

ChO-14

Zależności stereochemiczne w przemianach *cis*- i *trans*-1,2-fenylopropylenu

Stereochemical Relations in the Reactions of *cis*-and *trans*-Propylbenzene

CZ. BEŁŻECKI, J. LANGE

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Zbadano kilka preparatywnych możliwości otrzymywania *cis*- i *trans*-1,2-fenylopropylenu w stanie czystym. Z kwasu *trans*- α -metylocynamonowego otrzymano przez naświetlenie promieniami ultrafioletowymi kwas *cis*- α -metylocynamonowy, który dekarboksylowano, otrzymując w zależności od warunków reakcji czysty olefin *trans* lub mieszaninę stereoizomerów. Podobnym przemianom poddano kwas *trans*- α -metylocynamonowy.

Próby otrzymania obydwu stereoizomerycznych olefin z odpowiednich dwubromopochodnych nie dały pozytywnych wyników. Odszczerpienie bromu magnezem dało równowagową mieszaninę stereoizomerów, zaś pod działaniem cynku nastąpiła dimeryzacja do 1-etylo-2-metylo-3-fenyloindanu.

Z alkoholu *trans*-cynamonowego otrzymano działaniem kwasu bromowodorowego bromek *trans*-cynamylu, który redukowany wodorkiem litowo-glinowym dał mieszaninę produktów, z których na drodze rektyfikacji wyodrębniono czysty *trans*-1,2-fenylopropylen.

ChO-15

Halogenohydryny 1,2-fenylopropylenu, ich tworzenie się i konfiguracja

Halohydrins Derived from Propenylbenzene, their Formation and Stereo- structure

CZ. BEŁŻECKI, J. LANGE, J. NOWAK

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Działaniem N-bromoimidu kwasu bursztynowego na *cis*- oraz *trans*-1,2-fenylopropylen otrzymano dwie różne bromohydryny. Działaniem wodorku litowo-glinowego przeprowadzono je w odpowiednie karbinole, które zidentyfikowano, określając w ten sposób kierunek przyłączenia się kwasu podbromawego do podwójnego wiązania. Przeprowadzenie obydwu bromohydrin działaniem wodorotlenku sodowego w odpowiednie znane epoksyzwiązki (erytro- lub treo-1,2-epoksyfenylopropan) pozwoliło na przypisanie tym bromohydrynom właściwej konfiguracji przestrzennej.

ChO-16

Rozdział metylofenylobenzylkarbinolu na antypody optyczne

Separation of Methylphenylbenzylcarbinol Optical Antipodes

B. BIELAWSKI, S. WILCZKOWSKI
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Racemiczny metylofenylobenzylkarbinol przeprowadzano w alkoholach ogrzewając go w benzenie z potasem i estyfikowano bezwodnikiem ftalowym. Oczyszczony kwaśny ester metylofenylobenzylowy kwasu o-ftalowego (t. top. 123—124°) zobojętniano 1-brucyną. Powstała sól topi się w 153—154°. Po siedmiokrotnej krystalizacji z acetonu otrzymano diastereoizomeryczną sól o stałej skręcalności $[\alpha]_D^{17} -17,0^\circ$. Sól destylowana wobec ługu z parą wodną przechodzi w metylofenylobenzylkarbinol, który ekstrahowano eterem i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano optycznie czynny karbinol o skręcalności właściwej $[\alpha]_D^{17} -3,72^\circ$.

ChO-17

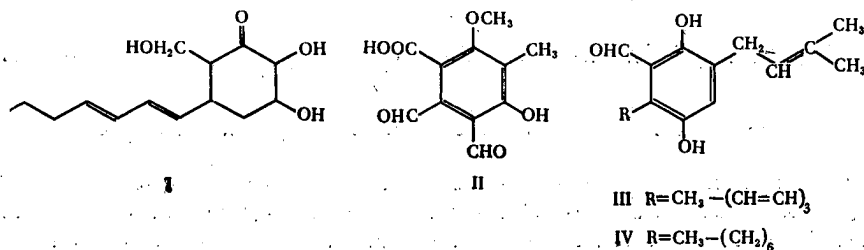
Biogeneza palitantyny z reszt octanowych

Acetate Role in Biogenesis of Palitantine

A. J. BIRCH, M. KOCOR
Department of Chemistry, The University, Manchester

Palitantyna, metabolit pleśni *Penicilium cyclopium* i *Penicilium palitans* posiada strukturę I, która może być wyprowadzona zgodnie z hipotezą octanową Bircha z reszt octanowych. Śluszność tego założenia została potwierdzona przez systematyczną degradację znakowanej palitantyny. Znakowaną palitantynę otrzymano przez dodanie do pożywki w 9 dniu wzrostu pleśni $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OONa}$, przy czym inkorporacja radioaktywnego octanu wynosiła przeciętnie 1,5—1,8%. Poza palitantyną otrzymano również inne radioaktywne metabolity, jak np. kwas cyklopaldowy II.

Uzyskane wyniki potwierdzają całkowicie hipotezę octanową zarówno dla palitantyny jak i kwasu cyklopaldowego. Podobieństwo strukturalne palitantyny, auroglaucyny III i flawoglaucyny IV wskazuje na to, że te trzy metabolity są prawdopodobnie gałęziami tego samego schematu biogenetycznego, podczas gdy kwas cyklopaldowy może być uważany za produkt ich biologicznej degradacji.



ChO-18

Biogeneza kwasu cyklopaldowego

Biogenesis of Cyclopaldic Acid

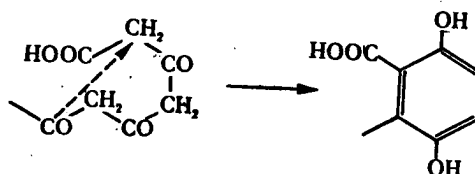
A. J. BIRCH, M. KOCOR

Department of Chemistry, The University, Manchester (England)

Składnik pleśni *Penicilium cyclopium* kwas cyklopaldowy I został przez nas uzyskany jako produkt uboczny podczas otrzymywania palitanty obok małych ilości kwasu cyklopolowego II.

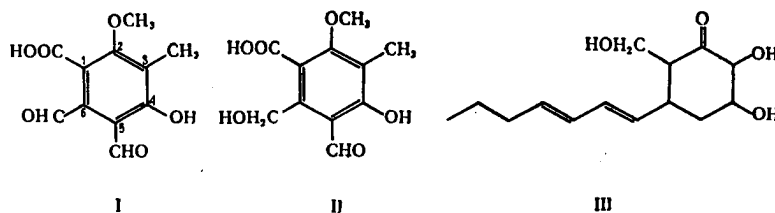
Badania radioaktywności poszczególnych atomów węgla znakowanego kwasu dały pozytywny wynik w odniesieniu do węgla karboksylowego oraz węgla pierścieniowych 2,4,6, których radioaktywność odpowiada 0,25 aktywności całej cząsteczki.

Kwas cyklopaldowy powstaje zatem prawdopodobnie z reszt octanowych zgodnie ze schematem:



Obie grupy metylowe, eterowa oraz przy pierścieniu, oraz grupy aldehydowe wprowadzone prawdopodobnie wtórnie w wyniku biologicznego metylowania i formylowania.

Ponieważ położenie znakowanych atomów węgla jest identyczne jak w palitancynie III, może to również sugerować, że I jest produktem jej biologicznej degradacji, co odnosi się także do II.



ChO-19

Synteza dwóch izomerycznych dwuacetyksymetylofenantrenochinonów

The Synthesis of Two Isomeric Diacetoxy methylphenanthrenequinones

A. J. BIRCH, M. KOCOR

Department of Chemistry, The University, Manchester (England)

Składnikowi rośliny *Rumex deuticulata* deতিকুলতলৌ przypisano strukturę 5,7- (lub 6,8-) dwuhydroksy-1'-metylo-fenantrenochinonu-(9,10). Na drodze totalnej syntezy otrzymano oba izomeryczne acetylowane 5,7- i (6,8)- dwuhydroksy-1-me-

tylo-fenantrenochinony, których własności są jednak zupełnie różne od własności odpowiednich pochodnych deutikulatoru. Odpowiednie bromki dwumetoksy-fenyl-etylowe kondensowano w ciekłym amoniaku z pochodną potasową 2,4-dwumetoksy-cykloheksadienu (1,4). Produkt reakcji hydrolizowany a następnie cyklizowany kwasem polifosforowym dawał odpowiednie dwumetoksy-1-keto-1,2,3,4,9,10-sześćiohydrofenantreny. W reakcji Grignarda z jodkiem metylomagnezowym a potem przez odwodorowanie palladem uzyskano z nich odpowiednie dwumetoksy-1-metylo-fenantreny. Hydroliza grup eterowych jodowodorem, acetylowanie i utlenianie kwasem chromowym dawały 5,7- lub (6,8)-dwaacetoksy-1-metylo-fenantrenochinon-9,10. Acetylowane związki nie dawały się hydrolizować do trwałych, krystalicznych fenoli.

Deutikulator posiada zatem prawdopodobnie grupy wodorotlenowe w położeniu *orto* lub *para*, przy czym ze względów biogenetycznych struktura *para* jest bardziej prawdopodobna.

ChO-20

Wpływ przestrzenny pozycji *peri* na stałe dysocjacji 1-acetylohydroksynaftalenu-2 i 4

Steric Effect of *peri* Position on Dissociation Constants of 1-Acetyl-2-Hydroxy- and 1-Acetyl-4-Hydroxynaphthalene

T. BISANZ, B. DYBOWSKA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Oznaczono stałe dysocjacji (50% obj. etanol, 20°) następujących acetylo- i formylo-fenoli:

	pK	K
1-formylo-2-hydroksynaftalen	8,04	$9,12 \times 10^{-9}$
1-acetylo-2-hydroksynaftalen	9,38	$0,417 \times 10^{-9}$
1-formylo-4-hydroksynaftalen	7,56	$26,9 \times 10^{-9}$
1-acetylo-4-hydroksynaftalen	8,40	$3,98 \times 10^{-9}$
2-acetylo-1-hydroksynaftalen	10,15	—
6-acetylo-2-hydroksynaftalen	9,60	$0,25 \times 10^{-9}$
<i>p</i> -hydroksybenzaldehyd	8,40	$3,98 \times 10^{-9}$
<i>o</i> -hydroksybenzaldehyd	9,10	$0,794 \times 10^{-9}$
<i>p</i> -hydroksyacetofenon	9,00	$1,05 \times 10^{-9}$
<i>o</i> -hydroksyacetofenon	~ 11,00	—

oraz dokonano dyskusji wyników.

ChO-21

Metoda przygotowywania związków organicznych znaczonych ^{14}C do pomiarów radioaktywności licznikami kielichowymi

Method of Preparation of ^{14}C Organic Compounds for Radioactivity Measurement by Gm Window Counters.

P. BLICHARSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zbudowano aparaturę do otrzymywania zawiesin oraz magnetyczny stolik wi-bracyjny.

Stosując ultradźwięki sporządzano zawiesinę znaczonego związku organicznego w niskowrzącym rozpuszczalniku. Otrzymaną zawiesinę napełniano miseczki alumi-niowe. Odparowywano rozpuszczalnik, jednocześnie miseczka była poddawana wi-bracjom (50 drgań/sek).

Metoda została zastosowana dla oznaczania radioaktywności acylowych pochod-nych monozy. Uzyskano bardzo dobrą powtarzalność wyników.

ChO-22

Wymiana izotopowa reszt kwasowych w pięcioacetyloheksozach

Isotopic Exchange of Acyl Radicals in Some Pentaacetylhexoses

P. BLICHARSKI, J. ŚWIDERSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Stwierdzono, że w czasie ogrzewania półmolekularnych roztworów pięcioacetyloheksoz w bezwodnym kwasie octowym znaczonego ^{14}C ($\text{CH}_3^{14}\text{COOH}$) zachodzi wymiana izo-topowa.

Wymiana przebiega bez zmiany skręcalności właściwej acetylomonoz.

Badania radioaktywności produktów częściowego odacetylowania poddanych wy-mianie acetylomonoz wskazują, że wymianie ulegają acetyle, przede wszystkim przy węglach 1 i 2. Ustalono zależności między szybkością wymiany a konfiguracją węgli w poszczególnych acetylomonozach.

Badania wymian izotopowych w pięcioacetylo- α i β -n-glikopiranozach, pięcioace-tylo- α i β -n-galaktopiranozach i pięcioacetylo- α i β -mannopiranozach są w toku.

Uzyskane wyniki zostaną podane w komunikacie zjazdowym.

ChO-23

Niektóre reakcje kwasu 1,3-dwumetylo—5,5-dwuallilobarbiturowego i 1-metylo-5,5-dwuallilobarbiturowego

Some Reactions of the 1,3-Dimethyl—5,5-Diallyl- and 1-Methyl — 5,5-Diallylbarbituric Acid

B. BOBRAŃSKI, H. MATCZAK

Zakład Chemii Farmaceutycznej Akademii Medycznej, Wrocław

W celu dostarczenia dodatkowego dowodu budowy kwasu 2',6'-bis-(jodometylo)-2',3',5',6'-tetrahydro-spiro-(pirano-4'-5-barbiturowego) (I) otrzymanego poprzednio [B. Bobrański, T. Jakóbiec, D. Prelicz, *Roczn. Chem.*, **30**, 483 (1956)] poddano działaniu jodu kwas 1,3-dwumetylo-5,5-dwuallilobarbiturowy (II), otrzymując III, będący 1,3-dwumetylo pochodną związku I. Ten wynik reakcji wyklucza wzór zaproponowany dla I przez Bougaulta i Guillou (1931). Stwierdzono dalej, że działanie jodu na zawiesinę wodną II daje mieszaninę kwasu 1,3-dwumetylo-5-(β -hydroksy- γ -jodo-propylo)-5-allilobarbiturowego (ciecz) i małej ilości związku III. Obydwa zatem rodniki allilowe w kwasie dwuallilobarbiturowym oraz II przyłączają kwas podjodawy, szybkość jednak przyłączenia drugiej cząsteczki HOJ jest mniejsza.

Stwierdzono, że reakcja hydratacji II przebiega jak u kwasu dwuallilobarbiturowego, dając kwas 1,3-dwumetylo-5-allilo-5-(β -hydroksypropylo)-barbiturowy (IV). Przy utlenianiu IV powstaje kwas 1,3-dwumetylo-5-allilo-5-acetonylo-barbiturowy V, który otrzymano syntetycznie allilując i acetonylując kwas 1,3-dwumetylo-barbiturowy, co potwierdza budowę V i związku IV.

Zbadano reakcję hydratacji kwasu 1-metylo-5,5-dwuallilobarbiturowego, otrzymując kwas 1-metylo-5-allilo-5-(β -hydroksypropylo)-barbiturowy (VI), którego budowę udowodniono analogicznie do (IV). Związki IV i VI działają depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy.

ChO-24

Synteza N-tlenku sulfapirydyny

Synthesis of the Sulfapyridine-N-oxide

B. BOBRAŃSKI, J. POMORSKI

*Zakład Syntezy Środków Leczniczych Instytutu Immunologii i Terapii Dośw.
im. L. Hirszfelda, Wrocław*

Z zamiarem otrzymania związku o działaniu przeciwbakteryjnym właściwym sulfapirydynie, lecz o mniejszej toksyczności, dokonano syntezy N-tlenku sulfapirydyny (II). Otrzymany w ten sposób N-tlenek sulfapirydyny jest identyczny z preparatem uzyskanym przez Scotta I., Childersa i Johna V. Scudi (1958) przez utlenienie acetylosulfapirydyny kwasem nadmanganowym i następne odszczepienie grupy acetylowej.

Rozpuszczalność w wodzie związku II jest 3 razy lepsza niż sulfapirydyny, rozpuszczalność acetylopochothanej II jest 1,5 razy większa niż acetylosulfapirydyny. Tlenek sulfapirydyny wykazał działanie bakteriostatyczne równe co do siły co najmniej działaniu sulfapirydyny.

W badaniu przewlekłym stwierdzono, że w przeciwieństwie do sulfapirydyny tlenek sulfapirydyny nie wywołuje uszkodzenia tkanki wątrobowej.

ChO-25

Hydratacja amidu kwasu fenyldwuallilooctowego

On the Hydration of the Diallyl-Phenyl-acetamide

B. BOBRAŃSKI, R. WOJTOWSKI

*Zakład Syntezy Środków Leczniczych Instytutu Immunologii i Terapii Dośw.,
im. L. Hirszfelda, Wrocław*

Nawiązując do poprzednich prac (B. Bobrański, T. Jakóbiec, D. Prelicz 1955-7), które wykazały działanie ataktyczne produktów hydratacji pochodnych kwasu barbiturowego zawierających w położeniu 5 rodnik allilowy, poddano hydratacji amid kwasu fenyldwuallilooctowego, który według Lumière'a i Perrina (1926) jest silnie toksycznym hipnotykiem. Z produktów hydratacji, zależnie od czasu działania środka hydratujuącego (kwas siarkowy stęż. lub kwas fosforowy 85%), wyodrębniono 2-metylo-4,4-fenyloallilopirolidon-5 (I), 2-metylo-4,4-fenyloallilotetrahydrofuranon-5 (II) oraz 2-metylo-4,4-fenylo-β-hydroksypropylofuranon-5 (III). Wydajność związku III rośnie proporcjonalnie do czasu hydratacji i ilości kwasu siarkowego. Związek I powstaje, gdy produkt hydratacji hydrolizujemy w środowisku słabo zasadowym, związki II i III powstają podczas hydrolizy produktu hydratacji w środowisku kwaśnym. Przy ogrzewaniu z roztworami alkaliów związki II i III ulegają rozszczepieniu na odpowiednie sole hydroksykwasów. Toksyczność uzyskanych produktów hydratacji jest znacznie mniejsza niż amidu kwasu dwuallilofenylooctowego. Wszystkie produkty hydratacji wykazują wyraźne działanie depresyjne na ośrodkowy układ nerwowy.

ChO-26

Hydratacja imidu kwasu dwuallilohomoftalowego

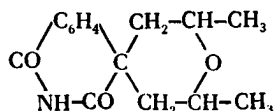
Hydration of the Diallyl-homophtalimide

B. BOBRAŃSKI, R. WOJTOWSKI

*Zakład Syntezy Środków Leczniczych Instytutu Immunologii i Terapii Dośw.,
im. L. Hirszfelda, Wrocław*

Nawiązując do poprzednich prac nad produktami hydratacji pochodnych kwasu barbiturowego zawierających w położeniu 5-rodnik allilowy (B. Bobrański, T. Jakóbiec, D. Prelicz, 1955-1957) zbadano przebieg hydratacji amidu kwasu dwuallilohomoftalowego, który w badaniach Lumière'a i Perrina (1920) okazał silne dzia-

ianie hipnotyczne przy dużej toksyczności. Z produktów hydratacji otrzymano imid kwasu allilo- β -hydroksypropylo-homoftalowego (t. t. 169°) oraz związek III (t. t. 227°), dla którego przyjęto budowę:



(III)

Prowadząc reakcję hydratacji w ciągu 1 godziny otrzymuje się wyłącznie związek II, przy dłuższym działaniu kwasu siarkowego powstaje związek III. Jako wyłączny produkt tworzy się on po 90 godzinach. Związek ten nie ma charakteru nienasyconego, nie ulega acetylowaniu, a pod działaniem jodku metylowego i wodorotlenku sodu w rozc. alkoholu tworzy metylopochoďną (t. t. 134°).

Związek II jest przy podaniu dootrzewnowym ok. 5 razy mniej trujący niż amid kwasu dwuallilohomoftalowego i wykazuje działanie depresyjne na ośrodkowy układ nerwowy.

ChO-27

Mechanizm reakcji nitrowania amin aromatycznych

Mechanism of Aromatic Amines Nitration Reaction

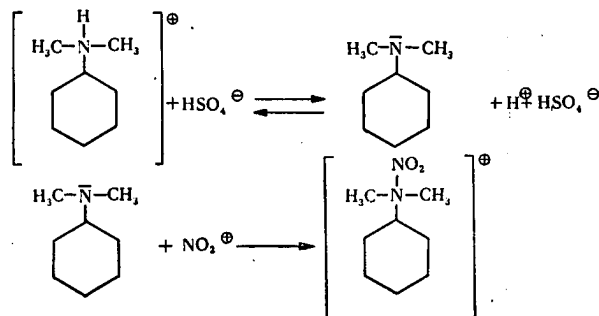
S. BOGDAŁ, D. SMOLEŃSKI

Katedra Technologii Związków Azot. II Politechniki, Wrocław

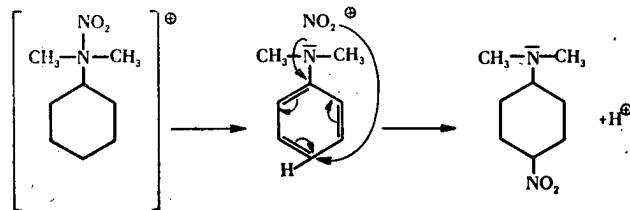
Przeprowadzono szereg doświadczeń nad nitrowaniem aniliny, N-metyloaniliny (MMA) oraz N,N-dwumetyloaniliny (DMA), w wyniku których stwierdzono:

1. Przez nitrowanie w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego oraz w obecności kwasu octowego otrzymuje się wyłącznie produkty *orto-para*.
2. W obecności stężonego kwasu siarkowego i azotowego otrzymuje się duże ilości izomerycznego *m*-nitrozwiązku.
3. Największą ilość izomerycznego *m*-nitrozwiązku otrzymuje się przy nitrowaniu w identycznych warunkach DMA, najsłabszej zasady z tego szeregu amin.

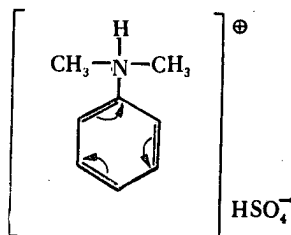
Przeprowadzone pomiary przewodnictwa elektrycznego wykazują, że octany aniliny, MMA, DMA w lodowatym kwasie octowym są mocno zdysocjowane. Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykazują dalej, że siarczany tych amin w stężonym kwasie siarkowym są bardzo słabo zdysocjowane. Spostrzeżenia te proponujemy przedstawić przy pomocy następujących schematów:



Powstały kation nitroamoniowy jest nietrwały i ulega stabilizacji przez wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie do *orto* i *para*-nitro DMA.



Podobny przebieg reakcji występuje w przypadku nitrowania MMA i aniliny. W przypadku występowania soli omawianych amin w warunkach reakcji w postaci niezdysocjonowanej niemożliwe jest wejście w reakcję jonu nitroniowego z aminowym azotem, w wyniku czego następuje nitrowanie pierścienia w położeniu *meta*.



Tym to tłumaczy się, dlaczego w warunkach stężonego kwasu siarkowego otrzymuje się tak dużo izomerycznych *m*-nitrozwiązków. Podany mechanizm reakcji wyjaśnia, dlaczego przy nitrowaniu DMA otrzymuje się najwięcej produktu *meta*. Związane to jest z najmniejszą jej zdolnością tworzenia podanego typu połączeń ze względu na to, że jest najstabszą zasadą z tego szeregu amin.

ChO-28

Warunki powstawania metanitrotetrylu przy otrzymywaniu tetrylu z N-metyloaniliny i N,N-dwumetyloaniliny

Conditions of Metanitrotetryl Formation by Tetryl Synthesis from N-Methylaniline and N, N-Dimethylaniline

S. BOGDAŁ, D. SMOLEŃSKI

Katedra Technologii Związków Azot. II Politechniki, Wrocław

Metanitrotetryl (2,3,4,6-czteronitrofenylometylonitroamina) jest niepożądanym ubocznym produktem przy produkcji tetrylu (2,4,6-trójnitrofenylonitrometyloaminy).

W celu stwierdzenia warunków sprzyjających powstawaniu metanitrotetrylu oraz ilościowych stosunków, w jakich on występuje przy nitrowaniu DMA i MMA, przeprowadzono następujące doświadczenia.

Reakcji nitrowania MMA i DMA dokonywano przez wprowadzanie ich siarczanów, rozpuszczonych w kwasie siarkowym, do kwasu azotowego lub mieszaniny nitrującej w temp. 40°C. Pod koniec reakcji w celu całkowitego donitrowania tworzących się pośrednich produktów podwyższano temperaturę do 65°C. Powstający metanitrotetryl w produkcie końcowym oznaczano metodą chromatopolarograficzną.

Doświadczenia wykazują również, że przy stosowaniu do nitrowania MMA kwasów mniej stężonych obok tetrylu otrzymuje się produkty skondensowane (pochodne benzydyny) oraz produkty utlenienia.

Otrzymane wyniki doświadczeń są sprzeczne z poglądami spotykanymi w literaturze, z których wynika, że DMA jako słabsza zasada powinna dawać w identycznych warunkach mniej *m*-nitrotetrylu od MMA.

Doświadczenia wykazują że:

1. Przy nitrowaniu DMA otrzymuje się z reguły większą zawartość *m*-nitrotetrylu w produkcie końcowym, sięgającą 39%, podczas gdy MMA daje najwyżej 5% *m*-nitrotetrylu.

2. Decydujący wpływ na powstawanie *m*-nitrotetrylu posiada stężenie i ilość kwasu siarkowego i azotowego używanego do nitrowania.

3. Obecność MMA w przypadku stosowania przy produkcji tetrylu mniej stężonego kwasu azotowego w DMA jest niepożądana, ponieważ daje ona w tych warunkach, szczególnie w wyższej temperaturze, dużą ilość produktów utlenienia oraz produkty skondensowane.

ChO-29

Badania nad pochodnymi jodowymi kwasu N-(4-pirydonilo)-hydroksyoctowego

Studies on Iodo-derivatives of N-(4-Pyridonylo)-Hydroxyacetic Acid

H. BOJARSKA-DAHLIG

Zakład Syntezy I Instytutu Farmaceutycznego, Warszawa

W jednej z poprzednich prac studiowano wpływ grup metylowych w pozycji α na reakcję kondensacji jodopodstawionych pochodnych 4-pirydonu z kwasem chlorooctowym. Stwierdzono, że w przypadku pochodnej lutydynowej kondensacja nie zachodzi, co można uzasadnić wpływem przeszkody przestrzennej.

Z uwagi na budowę produktu kondensacji N-tlenku 4-hydroksypirydyny z kwasem chlorooctowym zajęliśmy się zbadaniem reakcji tejże kondensacji dla pochodnych N-tlenkowych.

Odpowiednikiem znanego z zastosowania praktycznego w chemii rentgenodiagnostyków kwasu N-(3,5-dwujodo-4-pirydonilo)-octowego jest w grupie pochodnych N-tlenków kwas N-(3,5-dwujodo-4-pirydonilo)-oksyoctowy. Związek ten otrzymaliśmy przez kondensację N-tlenku 3,5-dwujodo-4-hydroksypirydyny z kwasem chlorooctowym wobec stechiometrycznej ilości lub nieznacznego nadmiaru wodorotlenku sodowego. Na skutek rozkładu kwasu N-(3,5-dwujodo-4-pirydonilo)-oksyoctowego w środowisku alkalicznym powstaje 3,5-dwujodo-4-hydroksypirydyna i kwas glik-salowy.

• Syntezę homologów kwasu N-(3,5-dwujodo-4-pirydonilo)-oksyoctowego zaczęliśmy od otrzymywania N-tlenku 4-hydroksy-2-pikoliny i N-tlenku 4-hydroksy-2,6-lutydyny.

• Otrzymany przez nas chlorowodorek N-tlenku 4-hydroksy-2-pikoliny różni się znacznie właściwościami od związku opisanego przez Suzuki.

N-Tlenek 4-hydroksy-2-pikoliny i N-tlenek 4-hydroksy-2,6-lutydyny poddawać jodowaniu otrzymując z wysokimi wydajnościami 3,5-dwujodopochodne.

N-Tlenek 3,5-dwujodo-4-hydroksy-2-pikoliny kondensuje z kwasem chlorooctowym, dając kwas N-(3,5-dwujodo-2-metylo-4-pirydonilo)-oksyoctowy, a przy zastosowaniu nadmiaru wodorotlenku sodowego i kwasu chlorooctowego kwas N-(3,5-dwujodo-2-metylo-4-pirydonilo)-octowy. Kwas N-(3,5-dwujodo-2-metylo-4-pirydonilo)-oksyoctowy ulega w środowisku alkalicznym rozkładowi na 3,5-dwujodo-2-metylo-4-hydroksypirydynę i kwas glioksalowy. N-Tlenek pochodnej lutydynowej reakcji kondensacji z kwasem chlorooctowym nie podlega. Można to prawdopodobnie przypisać przeszkodom przestrzennym.

ChO-30

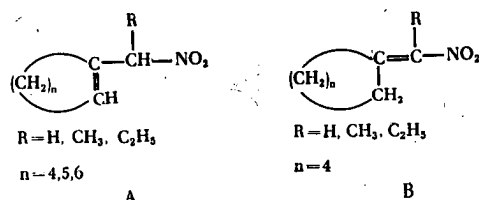
O momentach dipolowych pewnych cyklicznych nitroolefinów

On Dipole Moments of Some Cyclic Nitroolefines

H. CAŁUS, Z. ECKSTEIN, W. SOBÓTKA, T. URBĄŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej, Warszawa

Wyznaczono momenty dipolowe szeregu cykloalkenylonitroolefinów typu (A) oraz mieszanin izomerów o strukturze (A) i (B).



Wykazano na przykładzie pochodnych mających pierścienie sześć-, siedmio- i ośmiościonowy, że położenie podwójnego wiązania w tego rodzaju nitroolefinach ma zasadniczy wpływ na wartość momentu dipolowego.

Stwierdzono podwyższenie momentu dipolowego, gdy w mieszaninie izomerów znajduje się związek typu (B).

Wydaje się prawdopodobne, że zjawisko to jest wywołane efektem sprzężenia grupy nitrowej z podwójnym wiązaniem.

ChO-31

Tworzenie połączeń organicznych przez atomy pobudzone w reakcji (n, gamma). II. Reakcja gorących atomów fosforu

Formation of Organic Compounds by Atoms Excited in (n, gamma) Reaction. II Reactions of Hot Phosphorus Atoms

I. G. CAMPBELL, A. POCZYNAJŁO, A. SIUDA

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Zbadano efekty chemiczne spowodowane wychwytem neutronów w trójbutylofosforanie. Opracowano metodę rozdzielania nieorganicznych i organicznych połączeń ^{32}P . Rozpatrzono udział dwóch mechanizmów w tworzeniu się retencji orga-

nicznej: reakcji z wolnymi rodnikami i zderzeń gorącego atomu z zimnymi atomami fosforu. Retencję badano jako funkcję mocy dawki mieszanego promieniowania neutronów i gamma w reaktorze.

ChO-32

O nowym stereoizomerycznym 3,4-epoksykaranie

On the New Stereoisomeric 3,4-Epoxy-carane

Z. CHABUDZIŃSKI, H. KUCZYŃSKI

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Wrocław
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Wrocław

Przy epoksydacji d-karenu-3 powstaje, jak wiadomo, d-3,4-epoksykaran (β) i jak należy wnioskować z jego własności fizycznych i chemicznych, jest to związek przestrzennie jednorodny. Drugi stereoizomeryczny epoksyd (α) otrzymano obecnie na drodze selektywnej tosylacji i następnej detosylacji powstałego monoestru. Fizyczne własności α -epoksydu (t. wrz. $67^{\circ}/5,5$, $n_D^{20} = 1,4678$, $d_4^{20} = 0,9550$, $[\alpha]_D^{20} = -1,4^{\circ}$, $MR_D = 44,28$) porównane z odpowiednimi własnościami β -epoksydu wskazywały w myśl reguły Auwersa-Skity, że izomer α jest odmianą cis, zaś β odmianą trans.

Przeprowadzona na α -epoksydzie reakcja izomeryzacji sproszkowanym sodem doprowadziła do utworzenia się znanego już 1-karanonu-3 oraz nowego trzeciorzędowego alkoholu α -karanolu-4 o własnościach: t. wrz. $96^{\circ}/16$, t.t. 72° , $[\alpha]_D^{20} = 7,5^{\circ}$ (benzen). Na podstawie porównania własności fizycznych octanów obu karanoli oraz szybkości hydrolizy estrów stwierdzono, że izomer α jest odmianą cis i że posiada ekwatorialną konformację hydroksylu, zaś izomer β jest odmianą trans o aksjalnej konformacji grupy-OH.

Zaobserwowany fakt, że izomeryzacja sproszkowanym sodem obu stereoizomerycznych epoksykaranów prowadzi do wyłącznego tworzenia się tylko jednej z dwu możliwych form przestrzennych karanonu-3, wytłumaczono stereospecyficznym przebiegiem reakcji ketonizacji formy enolowej tego ketonu, wspólnej dla obu epoksyzwiązków. Wypadki takie są rzadko spotykane w literaturze.

ChO-33

Tautomeria dikumarolu. Trzy izomeryczne etery metylo-etylowe dikumarolu

Tautomerism of Dicumarol. Three Isomeric Methyl-Ethyl Ethers of Dicumarol

I. CHMIELEWSKA, J. CIEŚLAK, W. JACHYM CZYK

Katedra Biochemii i Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

W wyniku działania CH_2N_2 na monoetylowy eter dikumarolu oraz $C_2H_5N_2$ na monometylowy eter dikumarolu otrzymano następujące izomeryczne dwuetry:
1) 4-Me, 4-Et t.t. $127-128^{\circ}$, nie tworzy soli z kwasem nadchlorowym; 2) 2-Me, 4-Et t.t. $169-171^{\circ}$, nadchloran t.t. $183-184^{\circ}$ z rozkł.; 3) 2-Et, 4-Me t.t. $125-127^{\circ}$,

nadchloran t.t. 151-152° z rozkładem. Podano interpretację widm IR otrzymanych związków.

ChO-34

Tautomeria 6-podstawionych pirononów (2,4). Izomeryczne etery metylowe 6-etylopirononu (2,4) i 3,3'-metyleno-bis-6-etylopirononu (2,4)

Tautomerism of 6-substituted 2H-Pyran-2,4 (3H)-Diones and its 3,3'-Methylene-bis -Derivative

I. CHMIELEWSKA, J. CIEŚLAK, ST. LEWAK

Katedra Biochemii i Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

W wyniku dalszych badań nad tautomerią 6-podstawionych pirononów (2,4) otrzymano następujące pary izomerycznych eterów metylowych. A₁ 2-metoksy-6-etylopiron (2) t.t. 60-61°, tworzy nierozpuszczalną w eterze sól z HCl, absorpcja UV (EtOH) λ max 240 m μ log ϵ 3,35; A₂ 4-metoksy-6-etylopiron (4) t.t. 53-54°, nie tworzy soli z HCl, absorpcja UV (EtOH) λ max 280 m μ , log ϵ 3,27, λ min 240 m μ , log ϵ 3,90; B₁ 3'(4'-hydroksy-6'-etylo-2'-pirono (-metyleno-3) 2-metoksy-6-etylo-4-piron), jasnożółto zabarwiona masa szklista, tworzy nierozpuszczalny w eterze chlorowodorek, absorpcja UV w EtOH λ max 267 m μ , log ϵ 4,03, λ min 240 m μ , log ϵ 3,88; B₂ 3'(4'-metoksy-6'-etylo-2'-pirono (-metyleno-3) 4-hydroksy-6-etylo-2-piron) t.t. 148-150°, nie tworzy chlorowodoru, absorpcja UV w EtOH λ max 295 m μ , log ϵ 4,16, λ min 250 m μ , log ϵ 3,50.

ChO-35

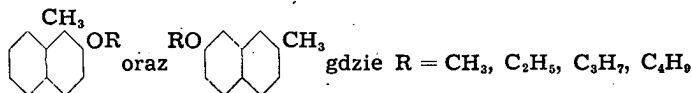
Zagadnienia selektywnych środków chwastobójczych.
Badania nad kinetyką reakcji i zależnością między budową chemiczną, własnościami fizykochemicznymi a aktywnością biologiczną

The Problems of Selective Weed Killers. Studies on the Kinetics of Reaction and Relationship between Chemical Structure, Physicochemical Properties and Biological Activity

L. CHROMY, J. LIPP

Instytut Syntezy Chemicznej, Gliwice

Przedmiotem pracy są etery alifatyczno-aromatyczne typu



Zakres prac obejmuje:

- a) otrzymanie wymienionych związków,
- b) obliczenie stałej równowagi, stałych szybkości reakcji, energii aktywacji, potencjału termodynamicznego, napięcia powierzchniowego, zwilżalności, ciśnienia osmotycznego,
- c) porównanie danych z punktu b) z ewentualną aktywnością biologiczną i odpowiednie wnioski.

Przeprowadzono prace doświadczalne wymienione pod a) i b) odnośnie 1-metylo-2-metoksynaftalenu oraz 2-metylo-7-metoksynaftalenu. Przeprowadzane są badania aktywności biologicznej tych związków oraz prace nad syntezą dalszych związków.

ChO-36

Estry kwasów karboksylowych 2-hydroksyamin i ich pochodne. II

2-Hydroxyamine Esters of Carboxylic Acids and Their Derivatives. II

A. CHRZĄSZCZEWSKA, W. KIRKOR, W. DAWID
Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

W dalszych pracach nad syntezą estrów wskazanego typu otrzymaliśmy następujące nowe związki: *p*-nitrobenzoesan *N*-bis-(2-hydroksyetylo)-2-aminoetylowy o t.t. 73-74° i jego chlorowoderek oraz przy udziale W. Szaleckiego trój-*o*-chlorobenzoesan trójetanoloaminy o t.t. 97-98°. Syntezę wykonaliśmy kondensując trójetanoloaminę z chlorobezwodnikiem odpowiedniego kwasu.

Działając na *p*-nitrobenzoesan *N*-bis-(2-hydroksyetylo)-2-aminoetylowy SOCl_2 otrzymaliśmy (pochodną azotoiperytu) chlorowoderek *p*-nitrobenzoesanu *N*-bis-(2-chloroetylo)-2-aminoetylowego o t.t. 147-148°. Dla wydzielenia powyższego produktu oddestylowaliśmy CHCl_3 i SOCl_2 rozkładając resztki SOCl_2 etanolem.

Wyniki analizy oraz wyodrębnienie odpowiedniego kwasu w produktach hydrolyzy posłużyły do identyfikacji związków.

ChO-37

Badanie własności chemicznych *p*-nitrobenzoesanu *n*-bis-(2-chloroetylo)-2-aminoetylowego i *o*-acetyloaminobenzoesanu *n*-bis-(2-chloroetylo)-2-aminoetylowego oraz ich soli

Chemical Properties Examination of *N*-di-(2-chloroethyl)-2-Aminoethyl *p*-Nitrobenzoate *N*-di-(2-Chloroethyl)-2-aminoethyl *o*-acetylaminobenzoate and their Salts

A. CHRZĄSZCZEWSKA, W. KIRKOR, W. DAWID
Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

W związku z prowadzonymi badaniami własności fizjologicznych powyższych estrów przez biochemików i lekarzy zbadaliśmy rozpuszczalność i trwałość ich wodnych roztworów i takichże z dodatkiem 0.9% NaCl.

Badania spektroskopowe w ultrafiolecie, wykonane przy udziale W. Więckowskiego, wskazują na stopniowo zachodzące zmiany. Wyjaśniliśmy, że zmiany te powoduje stopniowo zachodząca hydroliza z powstawaniem jonów chloru.

Opracowaliśmy metodę ilościowej analizy tych związków polegającą na całkowitej hydrolizie w roztworze NaOH w temperaturze wrzenia roztworu, a następnie wydzieleniu odpowiedniego organicznego kwasu oraz oznaczeniu wydzielonych jonów chloru metodą „dead stop”.

ChO-38

Z badań nad pochodnymi kwasów dwuacyloglicerynofosforowych

Studies on the Diacylglycerophosphoric Acids Derivatives

A. CHRZĄSZCZEWSKA, T. MACHLAŃSKI, R. WŁADYGA

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

W wyniku dalszych prac nad syntezą i badaniem własności kwasów dwuacyloglicerynofosforowych oraz ich soli z guanidyną otrzymano następujące związki, nie opisane dotychczas w literaturze chemicznej:

- 1) sól monoguanidynową kwasu 1,2-dwustearoilglicerynofosforowego-3 (temp. topn. 33-34°);
- 2) sól monoguanidynową kwasu 1,2-dwupalmitoilglicerynofosforowego-3 (temp. topn. 72-73°);
- 3) sól monoguanidynową kwasu 1,3-dwupalmitoilglicerynofosforowego-2 (temp. topn. 76-77°).

Ch-39

Produkty przyłączenia niektórych alkoholi i tioalkoholi do 6-metylo-2-winylopirydyny i 2-winylopirydyny wykazujące działanie bakteriobójcze

Products of Addition of Some Alcohols and Thioalcohols to 6-Methyl-2-Vinylpyridine and 2-Vinylpyridine Exhibiting Bacteriostatic Action

ST. CHRZCZONOWICZ

Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki, Łódź

Otrzymano szereg nie opisanych w literaturze halogenków:

- a) N-alkilo-6-metylo-2-[2-(alkilosulfonylo)etylo]pirydyniowych,
- b) N-alkilo-2-[2-(alkilosulfonylo)etylo]pirydyniowych,
- c) N-alkilo-6-metylo-2-[2-(alkilooksy)etylo]pirydyniowych,
- d) N-alkilo-2-[2-(alkilooksy)etylo]pirydyniowych.

Wymienione halogenki otrzymano opierając się na elektrofilowych własnościach winylopirydyn. W pierwszym więc etapie syntezy przyłączano odpowiednie tioalkohole lub alkohole do winylopirydyn wobec odpowiednio dobieranych kataliza-

torów. Otrzymane siarczki utleniano. Siarczki i etery czwartorzędowano jodkiem etylu i bromkiem butylu.

Jak przewidywano, otrzymane czwartorzędowe pochodne były powierzchniowo czynne i posiadały własności bakteriobójcze. Zbadano je pod względem działania bakteriobójczego w porównaniu z działaniem chlorku dwumetylobenzyloalkiloaminiowego (Zephirolu).

ChO-40

O szeregu pochodnych tetrahydro—1,3-oksazyn skondensowanych z pierścieniem aromatycznym w położeniu 5,6

On Some Derivatives of Tetrahydro-1,3-oxazine with 5,6-Fused Aromatic Ring

J. CHYLIŃSKA, T. URBĄŃSKI

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Wykonano szereg prób w celu otrzymania pochodnych tetrahydro-1,3-oksazyn z kilkudziesięciu związków posiadających charakter fenolowy kondensując z aldehydami i aminami alifatycznymi lub aromatycznymi. Zaobserwowano wpływ podstawników na zdolność tworzenia się pierścienia oksazynowego. Zbadano również wpływ podstawników w otrzymanych związkach na ich działanie bakteriostatyczne.

ChO-41

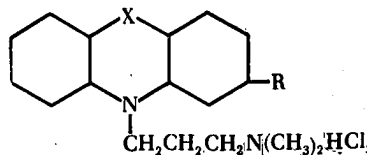
N-podstawione fenoksazyny. Tlenowy analog Chloropromazyny

N-substituted Phenooxazines. Oxyanalogue of Chloropromazine

J. CIEŚLAK, S. KURZEPA, K. OSTAŁSKA

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Warszawskiego i Zakład Farmakologii Instytutu Matki i Dziecka, Warszawa

W poszukiwaniu nowych związków o działaniu fizjologicznym chloropromazyny (largactil) (Ia) zsyntezowano jej tlenowy analog, tj. chlorowoderek 2-chloro-10[(N-dwumetyloamino)-propylo]-fenoksazyny (Ib) oraz substancję macierzystą, tj. chlorowoderek 10-[(N-dwumetyloamino)-propylo]-fenoksazyny (Ic).

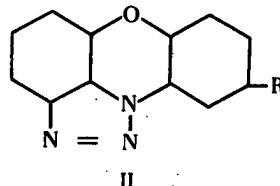


a — x = S; R=Cl
b — x = O; R=Cl
c — x = O; R=H

I

Opracowano nową dogodną metodę otrzymywania 2-asymetrycznie podstawionych fenoksazyn. Z łatwo dostępnych 2-podstawionych 9-nitro fenoksazyn (na przykładzie 1-nitrofenoksazyny i 2-chloro 9-nitrofenoksazyny) po zredukowaniu grupy nitrowej i redukcyjnym dwuazowaniu otrzymano przejściowe produkty zawierające układ trójazynowy, związany z układem fenoksazyny (IIa, IIb). Z tych

związków po usunięciu dwóch atomów azotu otrzymano wolne 2-podstawione fenoksazyny. Nie opisane dotychczas 10-N-alkiloaminopochodne fenoksazyny (związki Ib i Ic) posiadają różne działanie fizjologiczne w stosunku do chlorpromazyny.



ChO-42

Aktywność biologiczna pewnych haloidków alkilo- i arylo-rtęciowych

On Biological Activity of Some Alkyl- and Arylmercury Halogens

E. CZERWIŃSKA, Z. ECKSTEIN, B. HETNARSKI, R. KOWALIK, T. URBĄŃSKI

*Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk,
Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa*

Zbadano aktywność biologiczną szeregu związków rtęcio-organicznych o ogólnym wzorze $RHgX$, gdzie R oznacza CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $CH_3OC_2H_4$, $Cl-\text{C}_6\text{H}_4$, $CH_3-\text{C}_6\text{H}_4$, a X jest w przypadku pochodnych alkilowych mieszaniną J i Cl lub Cl i Br o określonym składzie; natomiast gdy R jest resztą alkoksylową i aryłową, to X stanowi Cl.

Wymienione związki zbadano na aktywność grzybobójczą na trzech gatunkach grzybów: *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* i *Rhizoctonia solani*.

Aktywność grzybobójczą sprawdzano metodą Wolfa-Winkelmana i Sethofera na ziarnie zakażonym *Fusarium culmorum* i zaprawionym.

Zbadano wpływ podanych środków grzybobójczych na bakterie wiążące azot: *Rhizobium phaseoli*, *Rhizobium trifolii*, *Rhizobium lupini* i *Azotobacter chroococcum* i określono ich działanie na kiełkowanie ziarna żyta.

ChO-43

Tautomeria imino-enaminowa. VI. Wiązania wodorowe i deuterowe w β -aminowinyloketonach

Imino-enamine Tautomerism. VI. Hydrogen and Deuterium Links in β -Aminovinyloketones

J. DĄBROWSKI, U. DĄBROWSKA

*Katedra Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej i Zakład Syntezy Organicznej
Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

W poprzednich badaniach autorów stwierdzono, że β -amino-winyloketony wykazują tautomerię, której istota polega najprawdopodobniej na wzajemnym przekształcaniu postaci keto-enaminowej i imido-enolowej, $RCOCH=CH-NHR' \rightleftharpoons RC(OH)=CH-CH=NR'$ (R-alkil; R'-alkil, lub H).

W niniejszej pracy zbadano widma w podczerwieni szeregu deuterowanych β -aminowinyloketonów w stanie czystym oraz w postaci roztworów o różnym stężeniu. Stwierdzono, że w wymienionych związkach istnieją zarówno międzycząsteczkowe jak i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe i deuterowe. Na tej podstawie przedyskutowano zagadnienie budowy chelatowej β -aminowinyloketonów oraz ich izomerii geometrycznej. Przemiana tautomeryczna oraz izomeryzacja *cis-trans* została bezpośrednio zaobserwowana w widmach świeżo sporządzonych roztworów.

ChO-44

Reakcje związków glinoorganicznych z chlorkami kwasowymi

Reactions of Aluminoorganic Compounds with Acid Chlorides

W. DAHLIG, S. PASYNKIEWICZ, T. WOJNAROWSKI
Katedra Technologii Organicznej I Politechniki, Warszawa

Przy otrzymywaniu katalizatora glinoorganicznego do polimeryzacji etylenu tworzy się sól kompleksowa etylodwuchloroglinu z chlorkiem sodowym o ogólnym wzorze $C_2H_5AlCl_2 \cdot NaCl$. Jest to kłopotliwy produkt uboczny, który nie znalazł dotychczas zastosowania. Praca niniejsza dotyczy badań nad wykorzystaniem tego związku do syntezy ketonów.

Stwierdziliśmy, że alifatyczne chlorki kwasowe dają z solą kompleksową odpowiednie ketony z wydajnością rzędu 80—90%. Reakcje z chlorkiem benzoiłu, cynamonoilu, fenyloacetylu oraz z chlorkami pochodnych kwasu benzoowego zawierających grupę CH_3 lub OCH_3 dają również z wysoką wydajnością odpowiednie ketony. Reakcje z chlorkami kwasów chlorobenzoowych oraz z chlorkiem salicylu prowadzą do równoczesnego powstawania odpowiednich ketonów i produktów acylowania rozpuszczalnika, gdy jest nim węglowodór aromatyczny.

Chlorek kwasu fenoksyolowego, jego podstawione pochodne oraz chlorek ftalilu reagują z solą kompleksową jedynie w kierunku acylowania rozpuszczalnika.

W naszej pracy zaproponowano mechanizm przebiegu powyższych reakcji.

Metoda otrzymywania ketonów z soli kompleksowej została zastrzeżona zgłoszeniem patentowym nr 87195.

ChO-45

Wpływ podstawnika w pierścieniu aromatycznym na szybkość reakcji podstawionych pochodnych kwasu cynamonowego z hydrazyną

The Reaction of Cinnamic Acid Derivatives with Hydrazine. Influence of Aromatic Nucleus Substituent on the Reaction Rate

J. DELES
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Ustalono wpływ podstawnika w pierścieniu aromatycznym cynamonianu metylu na szybkość reakcji z hydrazyną, oznaczając ilość niezmienionego estru po określonym czasie reakcji. Stopień przereagowania badanych estrów przedstawia się

następująco: $m\text{-NO}_2$ — 58,3%, $p\text{-NO}_2$ — 53,4%, $m\text{-Br}$ — 41,7%, $p\text{-Br}$ — 31,2%, H —23,0%, $p\text{-OCH}_3$ — 19,5%.

Z mieszanin poreakcyjnych wyodrębniono, przy zastosowanym sposobie prze-robu, hydrazydy odpowiednich kwasów cynamonowych i hydrazydy odpowiednich kwasów hydrazynohydrocynamonowych.

ChO-46

Prooksydatywne oddziaływanie laktoglobulin na tłuszcz mleczny

Oxidative Influence of Lactoglobulines on Milk Fat

M. DŁUŻEWSKA, E. PIJANOWSKI

Katedra Przemysłu Rolno-Spożywczego SGGW, Warszawa

Z serwatki mleka krowiego strącano z pomocą 2M $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ wysokocząsteczkowe globuliny i po ich oczyszczeniu metodą dializy wodnej dodawano je do surowej śmietany, którą po 12-16-godzinnym przechowaniu przy 5—10°C poddawano zmaśnieniu i niezwłocznie wydzielony z masła czysty tłuszcz ogrzewano w standardowych warunkach przy 110—115° w ciągu 6—10 godzin. Na podstawie oznaczeń nadtlenu w toku nagrzewania tłuszczu przekonano się, że tłuszcz taki podlega na ogół szybszej autoksydacji niż tłuszcz ze śmietany kontrolnej, przy czym zjawisko to potwierdzało się prawie we wszystkich 45 próbach przeprowadzonych w 1—2 tygodn. odstępach czasu w ciągu całego roku na mieszanym mleku krów rasy nizinnej tej samej obory. Pojedyncze wyjątki przypadały na kwiecień i koniec października, a więc z grubsza na okres zmiany w sposobie żywienia krów (oborowe i pastwiskowe). Nie stwierdzono wpływu stanu laktacyjnego krów na kierunek oksydacyjnego oddziaływania omawianej frakcji globulinowej na tłuszcz.

Strącona globulina zawierała prawie całość katalaz serwatki, nie zawierała ksantyoksydazy i w działaniu swym przypominała lipoksydazy, które dotychczas stwierdzano jedynie w organizmach roślinnych.

Uzyskane wyniki wskazują na istnienie przyczynowego związku między zaobserwowaną przez nas w innych pracach zbieżnością wyższej zawartości globulin i większą utlenialnością tłuszczu w mleku krów rasy nizinnej.

ChO-47

O reakcji cykloheptandionów z hydrazyną

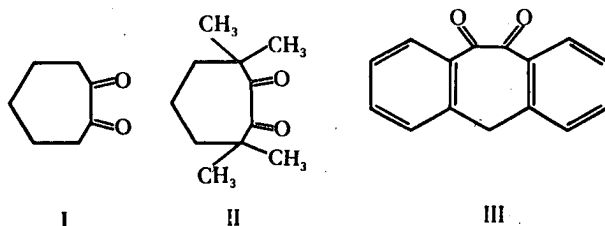
The Reaction of Cycloheptadiones with Hydrazine

N. A. DOMNIN, R. A. KOLIŃSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Leningrad (ZSRR)

We wcześniejszych pracach jednego z nas (Domnin) zbadano reakcję hydrazyny z pięcio- i sześcioczłonowymi cyklicznymi dwuketonami i pokazano, że tworzą się dwuhydrazony, ketazyny i produkty cykliczne.

W niniejszej pracy zbadano reakcję wodzianu hydrazyny i bezwodnej hydrazyny z cykloheptandionem-1,2(I), 3,3,7,7-czterometylo cykloheptandionem-1,2(II) i 3,4,6,7-dwubenzocykloheptandionem — 1,2 (III).



Z dwuketonami I i II reakcja przebiega analogicznie jak z cykloheksandionem. Dwuketon III daje tylko monohydrazon.

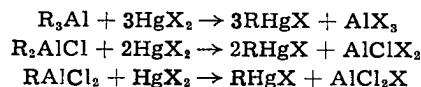
ChO-48

Reakcje związków glinoorganicznych z solami rtęci

Reactions of Aluminorganic Compounds with Mercuric Salts

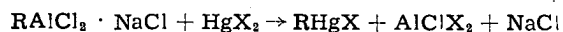
Z. ECKSTEIN, W. DAHLIG, B. HETNARSKI, S. PASYNKIEWICZ
Katedry Technologii Organicznej I i II Politechniki, Warszawa

Zbadaliśmy reakcje związków glinoorganicznych z solami rtęci. Przy zachowaniu właściwych stosunków stechiometrycznych otrzymaliśmy z dużą wydajnością związki rtęcioorganiczne. Przebieg tych reakcji można przedstawić następującymi ogólnymi równaniami:



gdzie: R — alkil lub aryl, X — reszta kwasu nieorganicznego lub organicznego.

Stwierdzono również, że z solami rtęci reaguje łatwo sól kompleksowa o wzorze $RAlCl_2 \cdot NaCl$ otrzymana jako produkt uboczny przy produkcji katalizatora polimeryzacji etylenu. Bieg tej reakcji można przedstawić równaniem:



Przebiegają one łatwo z bardzo wysokimi wydajnościami. Można je prowadzić w dowolnym, niepolarnym rozpuszczalniku, takim jak: benzen, ksylen, toluen itd. Wyodrębnienie produktów o dużej czystości z mieszaniny nie nastręcza trudności. Można je stosować jako środki grzybobójcze lub jako półprodukty do syntezy innych związków biologicznie aktywnych, np.: diuretyków, preparatów grzybobójczych typu Ceresan M itd. Metoda nasza została zastrzeżona patentem nr 42054.

ChO-49

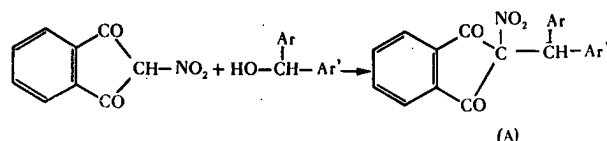
O reakcji 2-nitroindanodionu-1,3 z pochodnymi benzhydrolu

On Reaction of 2-Nitroindane-1, 3-dione with Benzhydrol Derivatives

Z. ECKSTEIN, B. FLUKSIK, W. SOBÓTKA
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Przyrządzono szereg związków typu (A) posiadających w układzie benzhydrolowym jeden atom fluoru oraz inne podstawniki charakterystyczne dla kontaktowych środków owadobójczych.

Zbadano proces kondensacji 2-nitroindanodionu-1,3 z pochodnymi benzhydrolu mającymi w pozycji 4,4' podstawniki elektro- i nukleofilne.



Dwie grupy nitrowe w pozycji 4,4' lub 3,3' w układzie benzhydrolowym dają negatywny wynik reakcji kondensacji. Obecność jednej grupy nitrowej w pozycji 4 nie hamuje procesu kondensacji, lecz powstały produkt nie ma budowy związku typu (A).

Widma absorpcji pochodnych (A) w podczerwieni wykazują obecność pasm alifatycznej grupy nitrowej oraz posiadają układ trzech pasm, w zakresie grupy karbonylowej (około 1790, 1750 i 1717 cm^{-1}), różniących się intensywnością.

Badania na czynność owado- i akarobójczą niektórych związków typu (A) wykazały, że nie są one aktywne nawet wtedy, gdy zawierają fluor jako jeden z podstawników.

ChO-50

O czynności grzybobójczej pochodnych 2-nitropropanediolu-1,3

On Fungicide Activity of Derivatives of 2-Nitropropanediol-1,3

Z. ECKSTEIN, E. GROCHOWSKI, T. URBAŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

W celu poznania zależności między budową a działaniem grzybobójczym nitrodioli przyrządzono szereg połączeń o budowie (A):



gdzie: Ar = fenyl, 4-nitrobenzyl, 4-metylo-, 4-fluoro-, 4-chloro-, 4-bromo-, 4-jodo-, 4-nitro- i 3-nitrofenyl oraz 2-chinolyl.

Budowę 2-arylo-2-nitropropanodioli-1,3 potwierdzono przez zbadanie ich widma absorpcyjnego w podczerwieni.

Badania aktywności grzybobójczej na szczepach grzybów chorobotwórczych roślin (*Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* i *Rhizoctonia solani*), wykazały, że istnieje zależność między budową reszty arylowej, a czynnością biologiczną *in vitro*.

W przypadku pochodnych fenylowych działanie grzybobójcze 2-arylo-nitrodioli zależy od rodzaju podstawnika w pozycji *para*; grupa nitrowa, fluor, chlor i brom działają aktywująco, podczas gdy grupa metylowa unieczynnia 2-fenyl-2-nitropropanediol-1,3, który ma stosunkowo wysoką aktywność grzybobójczą.

ChO-51

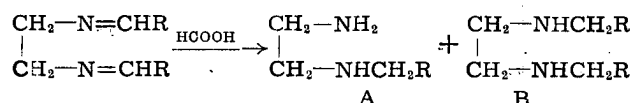
O reakcji zasad Schiffa z kwasem mrówkowym. I. Redukcja aldimin utworzonych z etylenodwuaminy i aromatycznych aldehydów

On Reactions of Schiff Bases with Formic Acid. I. Reduction of Aldimines Formed by Reacting Ethylenediamine with Aromatic Aldehydes

Z. ECKSTEIN, A. ŁUKASIEWICZ

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Pracownia Radiochemiczna Instytutu Badań Jądrowych Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Zasady Schiffa utworzone z etylenodwuaminy i aromatycznych aldehydów ogrzewano do wrzenia z kwasem mrówkowym ulegają redukcji:



Zasadowe sole kwasów organicznych przyspieszają proces redukcji. Duży wpływ na redukcję ma rodzaj i położenie podstawnika w pierścieniu aromatycznym.

ChO-52

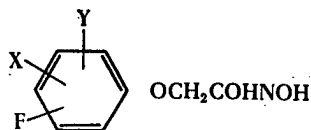
O własnościach i czynności grzybobójczej kwasów aryloksyaceto hydroksamowych. Wpływ fluoru jako podstawnika

On Properties and Fungicide Activity of Aryloxyaceto hydroxamic Acids. The Effect of Fluorine Substitution

Z. ECKSTEIN, J. POTOCKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Przyrządzono szereg kwasów arylooksyaceto hydroksamowych typu (A) mających w układzie aromatycznym fluor oraz inne chlorowce obok fluoru jako podstawniki.



$\text{X, Y} = \text{H, CH}_3, \text{F, Cl, Br, I}$

Związki te poddano badaniu na aktywność grzybobójczą w stosunku do grzybów chorobotwórczych roślin. Jako mikroorganizmy testowe służyły: *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* i *Rhizoctonia solani*. Badania wykazały, że wprowadzenie fluoru nie daje podwyższenia aktywności grzybobójczej i zawęży zakres działania kwasów arylooksyaceto hydroksamowych. Fluor w pozycji 3 lub 5 działa wyraźnie dezaktywująco.

ChO-53

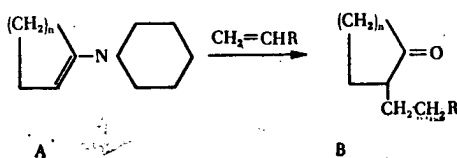
O produktach ubocznych reakcji cyklicznych ketonów z nitroparafina

On By-products Formed in the Reaction of Cyclic Ketones with Nitroparaffins

Z. ECKSTEIN, A. SACHA, W. SOBÓTKA

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk i Instytut Farmaceutyczny, Warszawa

Przez kondensację cykloheptanonu i -oktanonu z nitroetanem i 1-nitropropanem w obecności piperidyny otrzymano ubocznie enaminy o budowie (A):



Strukturę związków (A) potwierdzono na drodze ich bezpośredniej syntezy z suberonu, azelaonu i piperidyny oraz przez przyrządzenie w reakcji enamin (A) z akrylanem metylu i cyjankiem winylu, pochodnych 2-alkilowanych cyklicznych ketonów typu B.

Porównano widma absorpcji w podczerwieni związków (A) i (B) z innymi homologami pochodnymi cyklopentanonu ($n = 1$) i cykloheksanonu ($n = 2$).

Stwierdzono, że w wyniku reakcji anaminy (A) (gdzie $n = 2$) z nitrometanem powstaje 1-cykloheksynilnitrometan oraz substancja stała (t.t. 259–261°), wykazująca z chlorkiem żelazowym reakcję barwną charakterystyczną dla kwasów hydroksamowych.

ChO-54

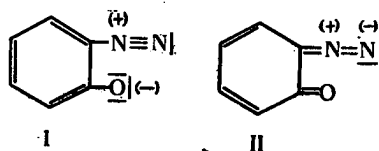
Budowa orto-dwuazotlenków

Ortho-Diazo oxides Structure

B. GŁOWIAK

Katedra Technologii Związków Azotowych II Politechniki, Wrocław

Problem budowy dwuazotlenków od czasu otrzymania ich przez Griessa był przedmiotem wielu prac, przy czym wcześniejsi badacze skłaniali się raczej w stronę budowy cyklicznej lub dwuazoniowej, rzadziej chinoidowej. Badania późniejsze wykazały, że cząsteczka orto-dwuazotlenku ma charakter dipolowy (dwuazoniowy — I i chinoidowy — II).



Przyjmowano obydwa wzory za dwie postacie rezonansowe dwuazotlenków lub przypisywano przewagę jednej z form.

Ponieważ prace traktujące o budowie dwuazotlenków zawierają wiele sprzecznych poglądów, niejednokrotnie niedostatecznie doświadczalnie uzasadnionych, postanowiono zbadać budowę szeregu *orto*-dwuazotlenków przy pomocy spektrofotometru w podczerwieni.

Przeprowadzono pomiary widm absorpcji następujących związków:

- 1) 4,6-dwunitro-2-dwuazotlenek benzenu,
- 2) 4,6-dwunitro-2-dwuazorezorcyna,
- 3) 4,6-dwunitro-2-dwuazorezorcynian ołowiu,
- 4) 2,6-dwunitro-4-dwuazo-*meta*-krezol,
- 5) kwas 5-nitro-3-dwuazosalicylowy,
- 6) sól ołowiowa kwasu 5-nitro-3-dwuazosalicylowego,
- 7) kwas 4,6-dwunitro-2-dwuazo-*meta*-hydroksybenzoesowy,
- 8) sól ołowiowa kwasu 4,6-dwunitro-2-dwuazo-*meta*-hydroksybenzoesowego.

Na podstawie otrzymanych wyników ustalono, że badane dwuazotlenki mogą występować w formie chinoidowej (II) lub dwuazoniowej (I), a mogą też występować w obu formach równocześnie.

Należało przypuszczać, że różnice w budowie *orto*-dwuazotlenków związane są z własnościami tych związków. Przeprowadzone badania własności fizykochemicznych i wybuchowych wykazały, że związki posiadające budowę chinoidową różnią się swoimi własnościami od związków o budowie dwuazoniowej.

ChO-55

Nowe pochodne gwajakoloftaleiny

The New Derivatives of the Guaiacolphtalein

J. GRONOWSKA

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Gwajakoloftaleina posiadająca własności wskaźnikowe i fizjologiczne (środek przeczyszczający) jest związkiem mało zbadanym. W literaturze znane są dotychczas tylko dwie pochodne gwajakoloftaleiny: acetylowa i benzoilowa.

Drogą redukcji gwajakoloftaleiny w alkalicznym środowisku w obecności pyłu cynkowego otrzymałam nową pochodną gwajakoloftaleiny — gwajakoloftalinę, o wzorze sumarycznym $C_{22}H_{20}O_6$. Przez acetylowanie gwajakoloftaleiny otrzymałam nową acetylową pochodną. Zbadałam również produkty powstałe przez działanie stężonego kwasu siarkowego, pięciochlorku fosforu i bromu na gwajakoloftaleinę.

Dzięki nowym pochodnym gwajakoloftaleiny można wyciągnąć wnioski odnośnie do wpływu gwajakolowej grupy metoksyłowej na reakcje fenolowej grupy hydroksylowej. Podobnym zagadnieniem w odniesieniu do barwników hydroksyli metoksy-fuksonowych obecnie zajmują się Joffe i jego współpracownicy.

ChO-56

Analiza konformacyjna kilku pochodnych 5-nitro-5-alkilo-3-cykloheksylotetrahydro-1,3-oksazyny

The Conformation Analysis of Some Derivatives of 5-Nitro-5-alkyl-3-cyclohexyltetrahydro-1,3-oxazine

D. GURNE, T. URBĄSKI

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Pomiary momentów dipolowych pięciu pochodnych 5-nitro-5-alkilo-3-cykloheksylo-tetrahydro-1,3 oksazyny (gdzie kolejno alkilem jest: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{izo-C}_3\text{H}_7$ i $-\text{C}_4\text{H}_9$) wykazują, że pierścień tetrahydro-1,3-oksazyny ma formę krześłą z grupą $-\text{NO}_2$ w położeniu aksjalnym, a cykloheksylową w ekwatorialnym. Obliczono momenty dipolowe 16 możliwych form konformacyjnych pierścienia, z których tylko jednej formy moment dipolowy zgodny jest z otrzymanym wynikiem eksperymentalnym.

ChO-57

Synteza γ -monoarylohydrazonów γ - δ -dwuketokarboksylowych

The Synthesis of γ -Monoarylhydrazones of γ - δ -Diketocarboxylic Acids

W. E. HAHN

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Celem badań było otrzymanie substancji wyjściowych do syntezy kwasów γ -amino- δ -hydroksy karboksylowych. Wpierw otrzymano monocyjanoetylowe pochodne estrów β -ketokwasów. Działaniem soli dwuazoniowych na kwasy α -cyjanoetylo- β -ketokarboksylowe przyrządzono γ -monoarylohydrazony nitryli kwasów γ - δ -dwuketokarboksylowych. Alkaliczna hydroliza tych związków doprowadziła do otrzymania odpowiednich kwasów. Między innymi otrzymano γ -monofenylohydrazon nitrylu kwasu γ - δ -dwuketokapronowego o temp. topn. $146\text{--}147^\circ$, wolny kwas temp. topn. $167\text{--}168^\circ$. Związki te poddano redukcji do keto- i hydroksy-amino-kwasów. Monoarylohydrazony dwuketokwasów kondensowano z o -fenylenodwuaminą do pochodnych chinoksaliny.

ChO-58

Reakcje ω -monoarylohydrazonów pochodnych glioksalu.

I. Przyłączenie formaldehydu

Reactions of Glyoxal ω -Monoarylhydrazone Derivatives

I. Formaldehyde Addition

W. E. HAHN

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Otrzymano szereg nie opisanych w literaturze pochodnych ω -monofenylohydrazonu fenyloglioksalu, z podstawnikami w pierścieniu fenylohydrazyny, a nast. temp. topn.: o -chloro $103,5\text{--}105^\circ$, m -chloro $105\text{--}106^\circ$, o -metoksy $98\text{--}99^\circ$, o -karboksy $214\text{--}215^\circ$, m -karboksy $208\text{--}210^\circ$, 2,4-dwunitro $209\text{--}211^\circ$.

Zgodnie z dotychczasowymi badaniami autora jedna cząsteczka formaldehydu może przyłączyć się do jednej bądź dwóch cząsteczek ω -monoarylohydrazonów fenylogliksalu (D). Powstają pochodne σ -aryloazo- β -hydroksy-propiofenonu (A) lub 1,5-dwufenylo-2,4-bis (aryloazo)-pentadionu-1,5 (B). Stwierdzono, że odpowiednie podstawniki mają wpływ na wydajność poszczególnych produktów (A i B). Podstawniki elektrofilowe w położeniu *orto* utrudniają przebieg reakcji. Grupa nitrowa w położeniu *meta* faworyzuje powstanie związku B. Związki typu B, z mieszanymi resztami aryloazowymi, można otrzymać działaniem związków typu A na związki typu D. Związki A i B redukowano, różnymi metodami, do odpowiednich amin.

ChO-59

Reakcje ω -monoarylohydrazonów pochodnych gliksalu. II. Przyłączenie formaldehydu i amin drugorzędowych

Reactions of Glyoxal ω -Monoarylhydrazone Derivatives II. Formaldehyde and Secondary Amines Addition

W. E. HAHN

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Reakcjami tego typu, z monoaminami drugorzędowymi, zajmował się już W. Ried oraz autor. W niniejszej pracy badano wpływ różnych podstawników na przebieg tej reakcji oraz zastosowano także dwuaminy drugorzędowe (piperazyna). Otrzymano kilkadziesiąt nowych połączeń. Z piperazyną powstają pochodne bis-N,N'-(2-aryloazo-propiofenono-3)-piperazyny, o nast. temp. topn.: pochodna fenyloazowa 213-214,5°, *p*-chlorofenyloazowa 234-236°, *m*-chlorofenyloazowa 232-233°, *o*-chlorofenyloazowa 251-252°, *p*-metoksyfenyloazowa 197-199°, *o*-metoksyfenyloazowa 264-266°, 2,4-dwunitrofenyloazowa 259-261°. Te same związki otrzymano także działaniem α -aryloazo- β -hydroksy propiofenonu na odpowiednie aminy, co może ułatwić wy tłumaczenie mechanizmu reakcji Mannicha.

ChO-60

Reakcje ω -monoarylohydrazonów pochodnych gliksalu. III. Przyłączenie formaldehydu i amin pierwszorzędowych

Reactions of Glyoxal ω -Monoarylhydrazone Derivatives. III. Formaldehyde and Primary Amines Addition

W. E. HAHN

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Ciekawy przebieg ma przyłączenie formaldehydu i amin pierwszorzędowych, alifatycznych i aromatycznych do ω -monoarylohydrazonów metylo- i fenylo- gliksalu. Prawdopodobnie wpierw powstaje normalna zasada Mannicha, następnie przyłącza się druga cząsteczka formaldehydu i tworzy nowe połączenie między azotem

hydrazonowym i aminowym. Powstają z bardzo dobrą wydajnością pochodne, w położeniu 4,2-arylo-6-acylo-2,3,4,5-czterohydro-1,2,4-triazyny. Związki te oznaczają się dobrą zdolnością do krystalizacji, dlatego też mogą służyć do charakteryzowania amin pierwszorzędowych. Z jodkiem metylu otrzymano odpowiednie sole triazoniowe. Powyższą metodą zsyntetyzowano kilkadziesiąt nowych pochodnych 1,2,4-triazyny, np. 2,4-dwufenylo-6-benzoilo-2,3,4,5-czterohydro-1,2,4-triazynę o temp. topn. 124-126°.

ChO-61

Reakcje ω -monoarylohydrazonów pochodnych gliksalu. IV. Przyłączenie formaldehydu i merkaptanów

Reactions of Glyoxal ω -Monoarylhydrazone Derivatives. IV. Formaldehyde and Thioalcohols Addition

W. E. HAHN

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Pewną odmianą reakcji Mannicha jest przyłączenie do związków zawierających czynne wodory formaldehydu i merkaptanów. Reakcję taką przeprowadzono z ω -monoarylohydrazonami fenylogliksalu i tiofenolem bądź merkaptanem izopropylowym w roztworze kwasu octowego. Między innymi otrzymano pochodne β -fenylo-tio- α -aryloazo-propiofenonu o następujących temp. topn.: związek fenyloazowy 86-88°, *p*-chlorofenyloazowy 103-104°, *m*-chlorofenyloazowy 102-103°, *m*-nitrofenyloazowy 123-125°. Te same związki powstają także działaniem merkaptanów na β -dwualkiloamino- α -aryloazo-propiofenon. Próbowano kondensować otrzymane związki z *o*-fenylenodwuaminą do odpowiednich pochodnych chinoksaliny.

ChO-62

Reakcje ω -monoarylohydrazonów pochodnych gliksalu. V. Cyanoetylowanie

Reactions of Glyoxal ω -Monoarylhydrazone Derivatives. V. Cyanoethylation

W. E. HAHN

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Przeprowadzono próby przyłączenia nitrilu akrylowego do różnych fenylohydrazonów. Reakcja taka nie udaje się z fenylohydrazonami aldehydów (np. benzaldehydu). W ω -monofenylohydrazonach metylo- i fenylo-gliksalu w tych samych warunkach ulega podstawieniu resztą cyanoetylową wodór iminowy (pochodna metylogliksalu (I) temp. topn. 135-137°, fenylogliksalu (II) temp. topn. 104-105°). O takim przebiegu reakcji świadczy negatywny wynik alkilowania i acetylowania tych związków.

- Syntezę pochodnej (II) przeprowadzono jeszcze na innej drodze, działaniem fenyloglioksalu na niesymetryczną cyanoetylofenylohydrazynę. Ostatni związek przyrządzono z fenylohydrazyny i nitrilu akrylowego w obecności zasadowych katalizatorów. Otrzymano szereg nieznanych cyanoetylofenylohydrazonów, o nast. temp. topn.: benzaldehydu 124-125°, *p*-nitrobenzaldehydu 182-183°, *m*-nitrobenzaldehydu 136-137°, *p*-chlorobenzaldehydu 134,5-136°, furfurołu 104-105°, aldehydu salicylowego 65-67°.

ChO-63

Synteza 4-formylofluorenu

The Synthesis of 4-Formylfluorene

W. E. HAHN, Z. MADEJA, T. PIECHOCKI

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Nie opisany w literaturze 4-formylofluoren otrzymano z odpowiednich związków siarkowych działaniem dezaktywowanego niklu Raneya. Ester fenylotiolowy kwasu 9,9-bis-fenylotiofluoreno-4-karboksylowego (II), $C_{32}H_{22}OS_3$ o temp. topn. 170-172°, przyrządzono z chlorku kwasu fluoreno-4-karboksylowego (I) i tiofenolu. Podobnie z chlorku kwasu fluoreno-4-karboksylowego (III) otrzymano ester fenylotiolowy tego kwasu (IV) $C_{20}H_{14}OS$ o temp. topn. 92-94°. Ze związków (II) i (IV) powstał 4-formylofluoren (V) o temp. topn. 123-125° (2,4-dwunitrofenylohydrazon, temp. topn. 195-198°). Związek (V) wykorzystano do dalszych syntez.

ChO-64

Alkilo- i arylortęciowe pochodne cyanoguanidyny

Alkyl- and Arylmercury Derivatives of Cyanoguanidine

B. HETNARSKI, Z. ECKSTEIN, T. URBAŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

- Otrzymano szereg pochodnych alkilo- i arylortęciowych cyanoguanidyny. Zbadano wpływ zmiany warunków reakcji na proces rtęciowania. Stwierdzono, że merkurowanie zależy od rodzaju grupy alkilo (arylo) rtęciowej. Wykonano próby określenia mechanizmu reakcji.

- Zbadano aktywność biologiczną otrzymanych związków. Większość otrzymanych substancji wykazuje własności grzybobójcze.

ChO-65

O niektórych pochodnych kwasów 3 i 5-acenaftyliotioglikolowych

On Some 3- and 5-Acenaphtylthioglycolic Acids Derivatives

M. JANCZEWSKI, W. PODKOŚCIELNY

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu Marii Curie Skłodowskiej, Lublin

W dalszym ciągu prac nad syntezą i własnościami połączeń o charakterze regulatorów wzrostu roślin autorzy zainteresowali się kwasami acenaftenomerkaptoalka-nokarboksylowymi i ich niektórymi pochodnymi sulfinyłowymi. Kondensując w środowisku alkalicznym dwa izomeryczne merkaptoacenafteny (izomery 3 i 5) z odpowiednio zbudowanymi α -halogenokwasami otrzymano kwasy 3 i 5-acenaftylo-tioglikolowe, α -(3- i 5-acenaftylo-tio)-propionowe oraz α -(3- i 5-acenaftylo-tio)-masłowe. Dwa pierwsze utleniono nadtlenkiem wodoru w kwasie octowym lodowatym do pochodnych sulfinyłowych. Racemiczny kwas 3-acenaftylo-sulfinył-octowy rozszczepiono na antypody optyczne na drodze uciążliwej krystalizacji soli cynchonidyny. Z izomerycznego, racemicznego kwasu 5-acenaftylo-sulfoksy-octowego wydzielono antypod lewoskrętny za pomocą krystalizacji soli brucyny, antypod natomiast prawoskrętny przez krystalizację soli cynchonidyny. Optycznie czynne kwasy, w których asymetryczny atom siarki związany jest z pierścieniem acenaftenowym, w położeniu 5 przejawiają znacznie wyższą skręcalność właściwą aniżeli izomeryczne 3-acenaftylo-sulfotlenki. Wszystkie wyodrębnione optycznie czynne związki są odporne na racemizację, w toku utleniania do sulfonyłowych pochodnych tracą natomiast zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego.

ChO-66

Wpływ kaprolaktamu na oddychanie tkankowe

Effect of Caprolactam on the Tissue Metabolism

K. JAROSZEWICZ, J. POPOWICZ, K. CZEREPKO

Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok

Kierownik: z-ca prof. lek. J. Popowicz

Przeprowadzono pomiary manometryczne oddychania komórek drożdżowych oraz tkanki mózgowej i jądra myszy w obecności różnych stężeń kaprolaktamu.

Stwierdzono, że kaprolaktam w stężeniach powyżej $10^{-2}M$ silnie hamuje oddychanie drożdży. W obecności glikozy, jako substratu spalania, roztwory kaprolaktamu w stężeniach 10^{-3} — $10^{-2}M$ wpływały w początkowych okresach nieznacznie stymulująco, a następnie hamująco na procesy oddychania.

Doświadczenia wykonane na skrawkach mózgu i jąder mysich wykazały, że roztwory o stężeniach $10^{-1}M$ wpływają hamująco, natomiast $10^{-2}M$ wykazały pewną stymulację oddychania tkanki jądra.

Badania te potwierdzają wcześniejsze doniesienia, że kaprolaktam jest związkiem mało toksycznym. W związku z tym uważa się, że polimery kaprolaktamu (poliamidy) stosowane w chirurgii mogą najwyżej wywierać nieznaczne lokalne niedotlenienie tkanek bezpośrednio kontaktujących się z masą poliamidową.

ChO-67

O własnościach 1,4-dwumetylo-1,4-dwufenylobutatrienu

On the Properties of 1,4-Dimethyl-1,4-Dimethyl-Butatriene

W. JASIOBĘDZKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

W celu uzasadnienia znacznych różnic własności chemicznych i fizycznych 1,4-dwupseudobutylo-1,4-dwufenylobutatrienu i 1,4-dwupseudobutylo-1,4-dwufenylo-2,3-dwubromobutadienu-1,3 w porównaniu do czteroarylobutatrienów i 1,1,4,4-czterofenylo-2,3-dwubromobutadienu-1,3; którą przypisywano różnicy w budowie przestrzennej tych związków, wykonano syntezę 1,4-dwumetylo-1,4-dwufenylobutatrienu. Zbadano własności chemiczne i fizyczne tego związku, między innymi wykonano pomiary absorpcji w ultrafiolecie.

ChO-68

Synteza dienowa układów dwupirydylowych. Reakcje czterofenylocyklopentadienonu z nityrlami kwasów pirydynokarboksylowych

Diene Synthesis of Dipyridyl Systems. Reaction of Tetraphenylcyclopentadienone with Pyridine Carboxylic Acid Nitriles

T. JAWORSKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Szereg udanych reakcji dienowych, prowadzących do zamknięcia pierścienia pirydynowego, skłonił mnie do podjęcia analogicznych prób otrzymania układów dwupirydylowych. Zamierzony rezultat osiągnąłem, stosując w charakterze dienofilów nityrle kwasów pirydynokarboksylowych. Jako dienu użyłem czterofenylocyklopentadienonu ze względu na możliwość obserwowania przebiegu reakcji oraz łatwość wyodrębnienia stałych produktów reakcji.

Próby użycia w charakterze dienu dwumetyloketalu cztero-chlorocyklopentadienonu dały wynik ujemny.

ChO-69

Z badań nad mechanizmem polimeryzacji estrów tłuszczowych. III. Wpływ układu wiązań podwójnych na polimeryzację glicerydów

Investigation of the Mechanism of Fatty Esters Polymerization. III. Influence of the Double Bonds Configuration on the Heat of Polymerization of Glycerides

Z. JEDLIŃSKI

Politechnika, Gdańsk

Uprzednio opublikowano wyniki prac dotyczących mechanizmu kopolimeryzacji nienasyconych glicerydów tłuszczowych.

Praca niniejsza stanowi próbę wyjaśnienia wpływu układu wiązań podwójnych na mechanizm beztlenowej polimeryzacji termicznej estrów tłuszczowych. Przed-

miotem doświadczeń były naturalne glicerydy oleju lnianego oraz izomeryzowane glicerydy z układami sprzężonych wiązań podwójnych.

Zbadano wpływ wolnych rodników, jak np. trójfenylometylu, na przebieg polimeryzacji, przy czym nie udało się potwierdzić hipotezy Sunderlanda o rodnikowym charakterze polimeryzacji naturalnych glicerydów.

Porównanie widm absorpcji w podczerwieni i nadfiolecie glicerydów o układach wiązań izolowanych oraz sprzężonych i różnym stopniu polimeryzacji wykazało, że podczas polimeryzacji termicznej następuje migracja wiązań podwójnych w położenia sprzężone i zmiana konfiguracji wiązań podwójnych w acylach z położenia *cis* w położenie *trans*. Przemiany te sprzyjają przebiegowi reakcji zgodnie ze schematem Dielsa-Aldera, który zdaje się odgrywać zasadniczą rolę w procesie polimeryzacji termicznej nienasyconych glicerydów tłuszczowych.

ChO-70

Otrzymywanie nienasyconych estrów metylo- α ,D-glikopiranozydu

Synthesis of Some Unsaturated Esters of Methyl α ,D-glucopyranoside

Z. JEDLIŃSKI

Politechnika, Gdańsk

W jednej z poprzednich publikacji (*Roczniki Chem.* 32, 1257) podano metodę otrzymywania nasyconych estrów tłuszczowych metylo- α ,D-glikopiranozydu i metylo- β ,D-glikopiranozydu na drodze bezpośredniej estryfikacji azeotropowej w obecności ksylenu.

Metoda bezpośredniej estryfikacji nastręcza jednak pewne trudności w przypadku syntezy nienasyconych estrów glikozydów, z uwagi na konieczność stosowania podwyższonej temperatury i związaną z tym możliwość polimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Z tych względów wygodniej jest w tym przypadku działać chlorkami kwasowymi na odpowiedni glikozyd rozpuszczony w mieszaninie chloroformu i pirydyny.

W warunkach tak prowadzonego procesu należy jednak liczyć się z reakcjami ubocznymi spowodowanymi ewentualnymi zmianami na pierwszym węglu metyloglikozydu.

ChO-71

O pewnych zależnościach w katalizie kontaktowej w układach przepływowych

Some Relationships in Contact Catalyse in Flow Systems

H. JĘDRZEJEWSKA

Zakład Syntezy Organicznej PAN, Warszawa

Analiza teoretyczna biegu reakcji katalitycznych w fazie gazowej w układach przepływowych prowadzi do zależności, które wyrażają aktywność katalizatora i kinetykę reakcji w sposób zasadniczo różniący się od dotychczas stosowanych.

Stężenia reagujących gazów w miarę przepływu przez katalizator ulegają stalemu zmniejszaniu, aż do chwili osiągnięcia wartości granicznych, przy których reakcja już nie zachodzi. Dla tego stanu istnieje pewna charakterystyczna długość warstwy katalizatora (L_{ma}). Przedłużanie warstwy katalizatora poza tę długość jest bez wpływu na wydajność procesu. Dla katalizatorów bardziej aktywnych długość L_{max} będzie mniejsza niż dla mniej aktywnych i to powinno być podstawą miary aktywności katalizatora, łącznie z maksymalną wydajnością C_{max} otrzymywaną w punkcie L_{max} . Natomiast wyrażenie aktywności katalizatora i szybkości reakcji ilością produktów otrzymanych w jednostce objętości katalizatora w jednostce czasu, bez uwzględnienia L_{max} , prowadzić może do zasadniczych błędów, co łatwo wykazać odpowiednimi przykładami.

Analiza stanów pośrednich między O_2 a $L_{a \times m}$ (przy zachowaniu stałej szybkości przepływu gazów) powinna pozwolić na wyrażenie szybkości reakcji zależnością różniczkową $\frac{dc}{dl}$. Jest ona analogiczna do zależności kinetyki reakcji w układach zamkniętych, z tą jedynie różnicą, że zamiast parametru czasu występuje tu parametr długości.

Znaleziono zależności wynikające bezpośrednio z danych doświadczalnych, które mogą być również bardzo pomocne przy rozwiązywaniu problemów powiększania skali procesu kontaktowego.

ChO-72

Szybkość liniowa przepływu gazów i długość warstwy katalizatora w reakcjach kontaktowych w fazie gazowej

Linear Velocity of Gases Flow and Length of Catalyst Layer in Contact Reactions in Gaseous Phase

H. JĘDRZEJEWSKA, ST. MALINOWSKI, ST. PRZYBYSZ

Zakład Syntezy Organicznej PAN, Warszawa

Zbadano reakcję powstawania akroleiny z aldehydu octowego i mrówkowego w fazie gazowej, w układach przepływowych, nad katalizatorem stałym. Reakcja ta jest dogodna do badań, ponieważ w czasie jej trwania liczba cząsteczek nie ulega zmianie (z dwóch cząsteczek aldehydów tworzy się jedna cząsteczka akroleiny i jedna cząsteczka wody).

Poprzednio ustalono wpływ temperatury i rodzaju katalizatora na wydajności akroleiny. To pozwoliło na znalezienie optymalnych warunków prowadzenia reakcji.

W pracy obecnej zbadano zależność między wydajnością akroleiny a ilością katalizatora i warunkami przepływu gazów reagujących. Znaleziono doświadczalnie istnienie granicznej długości warstwy katalizatora (od 20—40 cm zależnie od warunków), poza którą reakcja już nie przebiega, i istnienie optimum wydajności dla średnich szybkości liniowych przepływu.

Stwierdzono doświadczalnie brak zależności proporcjonalnych między wydajnością akroleiny a objętością i powierzchnią właściwą katalizatora. To postawiło w wątpliwość stosowanie parametrów objętościowych (obciążenie katalizatora, szybkość objętościowa, czas kontaktu z katalizatorem). Również celowość pomiaru wielkości i rozkładu porów w katalizatorze wydaje się wątpliwa w tym przypadku.

ChO-73

O reakcji amin z estrami kwasu chromono-2-karboksylowego

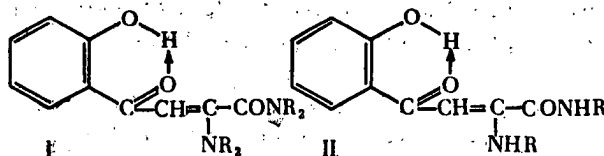
On the Reaction of Amines with Chromono-2-Carboxylic Acid Esters

Z. JERZMANOWSKA, K. KOSTKA

Katedra i Zakład Chemii Organicznej Akademii Medycznej, Łódź

Przeprowadzone studium działania amin I i II-rzędowych na estry kwasu chromonokarboksylowego wykazało, że reakcja przebiega najczęściej z 2 cząsteczkami aminy. Powstaje ugrupowanie amidowe w pierwszym etapie reakcji oraz następuje otwarcie układu γ -pironu przez przyłączenie drugiej cząsteczki aminy. Reakcja ma przebieg dość generalny, wyodrębniono produkty reakcji z kilkunastu aminami (piperydyna, dwumetyloamina, morfolina, metylo-amina, izo-propylo-amina, *n*-amylamina, benzyloamina, etyleno-dwuamina, amoniak).

Zbadano budowę produktów działania niektórych amin, jak: piperydiny, dwumetyloaminy i benzyloaminy. Obserwacje własności, wyniki ozonowania oraz charakter widm w podczerwieni pozwalają przypisać otrzymanym przez nas związkom budowę podstawionych amidów *o*-hydroksybenzoilo-en-amin o następujących ogólnych wzorach:



Zsyntetyzowane związki stanowią nową nie opisaną dotychczas grupę połączeń o ciekawych własnościach. Związki te wykazują brak własności kwasowych i zasadowych oraz zahamowanie aktywności grupy karbonylowej. Obecność silnego mostka wodorowego w przypisywanych przez nas na podstawie badań spektroskopowych wzorach tłumaczy brak aktywności grupy fenolowej i karboksylowej.

Otrzymane związki ulegają pod działaniem kwasów hydrolizie (wiązań amidowe) oraz cyklizacji do układu chromonowego — powstaje kwas chromono-2-karboksylowy.

Wyjaśnienie mechanizmu reakcji amin z układem chromonowym jest przedmiotem obecnych naszych badań. Przyjęty przez Bakera i Butta (*J. Chem. Soc.*, 1949, 2142) mechanizm reakcji oparty w dużym stopniu na braku reakcji acylochromonów z aminami II-rzędowymi nie wydaje się przekonywający w świetle naszych doświadczeń.

Wszelkie próby cyklizacji amidów en-amin (I) do odpowiednich amidów kwasu chromono-2-karboksylowego nie powiodły się. Natomiast w przypadku działania chlorowodoru i semikarbażydu i octanu sodu na piperyd kwasu α -piperydylo- β [-*o*-hydroksybenzoilo]akrylowego wyodrębniono piperyd kwasu chromono-2-karboksylowego — związek, którego nie udało się otrzymać na innej drodze.

ChO-74

N-D-glikozyd soli sodowej kwasu sulfanilowego
N-D-Glycoside of the Sulphanilic Acid Natrium Salt

W. KAHL, K. KUSZLIK-JOCHYM
Katedra Chemii Organicznej Akademii Medycznej, Kraków

Autorzy opisują metodę otrzymania N-d-glikozydu soli sodowej kwasu sulfanilowego przez kondensację sulfanilanu sodu z bezwodną d-glikozą w roztworze alkoholu etylowego.

Próba przeprowadzenia soli sodowej N-d-glikozydu kwasu sulfanilowego w wolny kwas w celu uzyskania N-d-glikozydu kwasu sulfanilowego nie powiodła się, gdyż w środowisku kwaśnym glikozyd ten jest nietrwały, ulega rozkładowi z wydzielaniem glikozy i kwasu sulfanilowego, który w tych warunkach przechodzi w wewnętrzną sól amoniową.

Otrzymany glikozyd soli sodowej kwasu sulfanilowego jest ciałem krystalicznym o temperaturze rozkładu 210° , skręcalności właściwej $[\alpha]_D^{20} = -85^{\circ}$.

ChO-75

Wpływ saponin zawartych w nasionach kasztanowca
(*Aesculus hippocastanum*) na proces fermentacji
alkoholowej

The Influence of the Horse-Chestnut Saponins on the Alcoholic
Fermentation

W. KAHL, K. KUSZLIK-JOCHYM
Katedra Chemii Organicznej Akademii Medycznej, Kraków

W pracy niniejszej autorzy opisują badania nad sposobem usunięcia z nasion kasztanowca czynników hamujących proces fermentacji alkoholowej skrobi i cukrów w nich zawartych oraz badania nad identyfikacją i wpływem, jaki te czynniki wywierają na proces fermentacji alkoholowej.

W wyniku badań okazało się, że czynnikami hamującymi proces fermentacji alkoholowej są glikozydy saponinowe zawarte w nasionach kasztanowca, które udało się całkowicie usunąć stosując ich ekstrakcję alkoholem etylowym lub rozcieńczonym kwasem solnym bądź przez ogrzewanie w wodnych roztworach kwasu solnego powodującego rozkład tych glikozydów. Wpływ hamujący proces fermentacji alkoholowej występuje dopiero przy zawartości glikozydów saponinowych powyżej 0,05%.

ChO-76

N-1-(2-hydroksy)-naftylo-5-fenyl-5-etylo-malonylo-mocznik
N-1-(2-hydroxy)-naphthyl-5-phenyl-5-ethyl-malonyl-urea

W. KAHL, M. MELZACKA
Katedra Chemii Organicznej Akademii Medycznej, Kraków

W poszukiwaniu nowych N-podstawnych pochodnych kwasu barbiturowego, które mogłyby znaleźć zastosowanie w lecznictwie, otrzymano przez kondensację soli srebrowej 5-fenyl-5-etylo-malonylo-mocznika z 1-chloro-2-hydroksy-naftalenem

w bezwodnym alkoholu metylowym, N-1-(2-hydroksy)-naftylo-5-fenylo-5-etylo-malonylo-mocznik o temperaturze topnienia 155°.

Celem stwierdzenia w nim obecności wodnej grupy hydroksylowej w pierścieniu naftalenu poddano go procesowi benzoilowania, w wyniku którego otrzymano jego benzoilową pochodną, tj. N-1-(2-benzoiloksy-naftylo-)-5-fenylo-5-etylo-malonylo-mocznik o temperaturze topnienia 171°.

ChO-77

Rozdział i identyfikacja wolnych cukrów nasion kasztanowca
(*Aesculus hippocastanum*) przy pomocy
chromatografii bibułowej

Separation and Identification of Free Sugars in Horse-Chestnut
Seeds by means of Paper Chromatography

W. KAHL, A. ROSZKOWSKI, A. ZUROWSKA
Katedra Chemii Organicznej Akademii Medycznej, Kraków

Autorzy opisują badania mające na celu stwierdzenie, przy zastosowaniu chromatografii spływowej, czy w wyciągach wodnych i alkoholowych mączki otrzymanej z nasion kasztanowca (*Aesculus hippocastanum*) występuje sacharoza.

Chromatografię przeprowadzono na bibule Whatmana nr 1, używając jako eluenta mieszaniny octanu etylu — wody — kwasu octowego (3:3:1). Jako wywoływaczy używano ftalanu aniliny, naftolu i rezorcyny. Identyfikację cukrów przeprowadzono metodą porównawczą.

Stosując wyżej opisane badania autorzy znaleźli w wodnych wyciągach nasion kasztanowca glikozę i fruktozę, nie stwierdzili obecności sacharozy, potwierdzili natomiast jej obecność w wyciągach alkoholowych.

ChO-78

Badania nad otrzymywaniem i własnościami drugorzędowych
siarczanów alkilowych

Studies on the Preparation and Properties of Some Secondary Alkyl Sulphates

A. KALINOWSKA-KOWALIK

Otrzymano siarczany drugorzędowe od C₁₀ do C₁₆ na drodze przyłączania kwasu siarkowego do odpowiednich olefin, otrzymanych w wyniku odwodnienia alkoholi I-rzędowych.

Alkohole odwadniano przez ogrzewanie ze stęż. H₃PO₄ odpędzając jednocześnie powstałe olefiny.

Reakcję przyłączania kwasu siarkowego prowadzono zmieniając następujące parametry:

- 1) temperaturę reakcji,
- 2) stężenie kwasu siarkowego,
- 3) stosunek ilościowy reagentów,
- 4) czas reakcji.

Otrzymane siarczany alkilowe przeprowadzano w sole sodowe i analizowano powstałe produkty, oznaczając w nich zawartość substancji właściwej. Na tej podstawie wyznaczono optymalne warunki reakcji dla poszczególnych olefinów.

Otrzymane sole sodowe alkilosiarczanów II-rzędowych badano oznaczając ich własności powierzchniowo aktywne, a mianowicie:

- 1) napięcie powierzchniowe,
- 2) zdolność zwilżającą,
- 3) zdolność piorącą,
- 4) zdolność pienienia się.

ChO-79

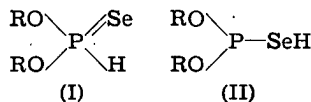
Selenofosforyny dwualkilowe

Dialkyl Selenophosphites

A. R. KATRITZKY, CZ. KRAWIECKI, J. MICHAŁSKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź
University Chemical Laboratory, Cambridge

Badania nad działaniem selenowodoru na chlorobezwodniki organicznych kwasów fosforu trójwartościowego doprowadziły do otrzymania nieznanych dotychczas selenofosforynów dwualkilowych (Michalski, Krawiecki). Wspomniana klasa połączeń fosforoorganicznych budzi zainteresowanie ze względu na możliwość występowania tautomerii analogicznej do przyjmowanej w przypadkach fosforynów dwualkilowych i tiofosforynów dwualkilowych.



Badania omówione w niniejszym komunikacie wskazują, że wolne selenofosforyny dwualkilowe występują w przeważającej mierze w formie (I), która cechuje obecność fosforu V-wartościowego. Wynika to zarówno z ich zachowania chemicznego, jak i pomiarów rezonansu nuklearno-magnetycznego. Sodowe i potasowe pochodne selenofosforynów dwualkilowych wykazują natomiast aktywność chemiczną odpowiadającą formie (II), charakterystyczną dla związków fosforu III-wartościowego.

W komunikacie omówione zostaną również wyniki pomiarów rezonansu nuklearno-magnetycznego tiofosforynów dwualkilowych, z których wynika, że wolne tiofosforyny dwualkilowe występują w przeważającej mierze w postaci $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{H}$, która charakteryzuje obecność fosforu V-wartościowego.

ChO-80

Obliczanie modeli związków alicyklicznych

Calculation of Alicyclic Compounds Model Structures

R. A. KOLIŃSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Leningrad (ZSRR)

Corey i Suenen zastosowali rachunek wektorowy do obliczania modeli cykloheksanu i związków pokrewnych. Metodę tę wykorzystałem do obliczania położenia atomów w modelach symetrycznych cząsteczek z większymi pierścieniami. Pozwala ona znajdować odległości między nie związanymi atomami i kąty między wiązaniami, co umożliwia obliczanie kierunkowych własności cząsteczki, jak np. momenty dipolowe.

ChO-81

Karotenoidy owoców berberysu

Carotenoids of Barberry Fruits

M. KOLSUT-BUBICZ, Z. WIERZCHOWSKI

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Lublin

W dojrzałych owocach berberysu (*Berberis Vulgaris*) zbadano karotenoidy jakościowo i ilościowo.

Ogólna suma karotenoidów wynosi 10,5 mg/kg świeżej masy całych owoców. Karoteny stanowią 6,8%, ksantofile 93,2%. Głównym karotenem jest β -karoten, głównym ksantofilem — luteina stanowiąca 25,7% ogólnej sumy. Obok luteiny występują: izo-luteina — 13,0%, zeaksantyna — 8,3%, chryzantemo-ksantyna — 7,7%, flawoksantyna — 11,0%, neoksantyna — 11,2%, kapsantyna — 2,3%.

Barwniki rozdzielono na drodze chromatografii kolumnowej. Najlepszy rozdział uzyskano na odpowiednio przygotowanym $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Karoteny z kolumny eluowano czystym eterem naftowym, ksantofile eterem naftowym zawierającym 0,5 — 8% acetonu. Barwniki zidentyfikowano przez zbadanie ich widma absorpcyjnego w CS_2 i eterze naftowym.

Oznaczeń ilościowych dokonano przez pomiar ekstynkcji na fotometrze Pulfricha przy użyciu filtra S-45 i S-47.

ChO-82

Syntezy DL *m*- i *p*-dwu-(2-aminopropyl)-benzenów

Synthesis of DL *m*- and *p*-di-(2-aminopropyl)-benzenes

M. KONIECZNY

Katedra Chemii Farmaceutycznej Akademii Medycznej, Wrocław

Kontynuując prace (B. Bobrański, 1952—1953) dotyczące zależności działania od budowy pochodnych β -fenyloetyloaminy dokonano syntezy *m*- i *p*-dwu-(2-aminopropyl)-benzenów. Żadna z tych amin nie wykazuje działania ośrodkowo-pobu-

dzającego, obydwie natomiast działają silnie hipotensyjnie. Toksyczność aminy I przy podaniu podskórnym wynosi 230 mg/kg, aminy III zaś 850 mg/kg.

Dążąc do otrzymania o-dwu-(2-aminopropyl)-benzenu według wyżej podanego schematu otrzymano zamiast spodziewanego o-dwu-(α -cyanoacetylo)-benzenu nieznany dotychczas 1-cyano-1,3-dwuacetylo-2-iminoindan (III) (t. rozkł. 292°). Podczas hydrolizy kwaśnej związek ten dał mieszaninę indanonu-2 i 1-acetyloindanonu-2. Związek III ogrzewany z rozc. kwasem octowym przechodzi w związek IV, któremu przypisano budowę 1,3-dwuacetylo-3-karbamido-2-iminoindanonu (t. rozkł. 209°). Związek ten ogrzewany z 10% kw. siarkowym tworzy te same produkty hydrolizy co związek III. 1-acetyloindanon-2 ogrzewany z 25%-owym kwasem solnym tworzy nie opisany dotychczas kwas o-acetylofenylooctowy (t. t. 42 — 4°).

ChO-83

Kwasy ω -naftylo- δ -ketokarboksylowe. II.

ω -Naphtyl- δ -Ketocarboxylic Acids. II.

A. KOTARSKA

Katedra Chemii Wyższej Szkoły Ekonomicznej, Łódź

W dalszym ciągu prac nad syntezą i badaniem własności kwasów ω -naftylo- δ -ketokarboksylowych otrzymano następujące nowe związki:

I. 2-(α -naftylometylo)-cykloheksandion-1,3 o t.t. 195,5-196,0° przez C-alkilowanie dwuhydrezorcyny α -chlorometylonaphtalenem.

II. kwas 6-(naftylo-1)-4-ketoheksanokarboksylowy o t.t. 86,2-86,8° drogą rozszczepienia kwasowego powyższego dienu.

Opracowano dokładne warunki syntezy, przebadano wpływ ciśnienia i temperatury na wydajność procesu oraz rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Poza tym otrzymano niektóre jego pochodne jak semikarbazon o t.t. 144,5-145,5°, 2,4-dwunitrofenylohydrazon o t.t. 157,5-158,5° i ester metylowy o t.w. 190-191°/1 mm Hg.

ChO-84

Aktynomycyny — naturalne związki przeciwnowotworowe

Actinomycines — New Natural Anticancer Agents

Z. KOWSZYK-GINDIFER

Instytut Antybiotyków, Warszawa

Wśród niewielu naturalnych związków przeciwnowotworowych oddzielną grupę stanowią aktynomycyny. Są to antybiotyki polipeptydowe, zaliczane do grupy chromoproteidów, wytwarzanych przez promieniowce.

Przeprowadzono prace nad izolowaniem i oczyszczaniem z płynów fermentacyjnych aktynomycyny K, aktynomycyny C i aktynomycyny B(X). Uzyskano preparaty, których moc, oznaczona na drodze biologicznej, wynosiła w stosunku do preparatu wzorcowego: dla aktynomycyny K — do 1188 j/mg i dla aktynomycyny C — do 1018 j/mg. Preparaty aktynomycyny K zostały przekazane do badań klinicznych.

Przeprowadzono badania nad identyfikacją i własnościami fizykochemicznymi preparatów własnych wymienionych aktynomycyn i porównano je z preparatami wzorcowymi.

ChO-85

O reakcji d-karenu-3 z chlorkiem siarki

The Action of Sulphurchloride on d-Carene-3

J. KRUPOWICZ, E. MYŚLIŃSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Działanie na d-karen-3 w roztworze czterochlorku węgla chlorkiem siarki w temp. 0°C wywołuje egzotermiczną reakcję przyłączenia z wydajnością prawie ilościową. Jakość powstałych produktów zależy od udziału molowego substratów.

Przy stosunku karenu do chlorku siarki równym 2:1 produkt reakcji oleisty, konsystencji barwy miodu, nietrwały, rozkładający się w warunkach normalnych z wydzielaniem HCl. $[\alpha]_D^{20} = -27^\circ$ (w czterochlorku węgla $c=10$), z czasem wzrasta do wartości -8° , $n_D^{20} = 1,5528$, $d_4^{20} = 1,291$. Krystalicznej pochodnej sulfonowej nie otrzymaliśmy.

Przy stosunku karenu do chlorku siarki równym 1:1 powstaje produkt stały z wydzielaniem znacznych ilości gazowego HCl. Wyglądem wytworzony polimer przypomina kalafonię. Ogrzewany w czterochloroetanie w temp. powyżej 110°C rozkłada się z wydzielaniem HCl, w temp. powyżej 130°C wydziela się H₂S. Zawartość rozpuszczalnika 3—5% działa plastyfikująco. Przypuszczamy możliwość zastosowania jako przyspieszacza lub wulkanizatora kauczuku.

W ten sposób stereochemia węgla C₃ i C₄ w układzie karanu została w dużej mierze rozwiązana.

ChO-86

Stereochemia układu karanu

Stereochemistry in the Carane Series

H. KUCZYŃSKI, Z. CHABUDZIŃSKI

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Wrocław
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Wrocław

Jak wiadomo, karanonowi-3 można przypisać dwie formy przestrzenne — cis i trans. Dotychczas pomimo usiłowań poznaliśmy tylko jedną z nich, tę, która powstaje przy izomeryzacji obu stereoizomerycznych 3,4-epoksykaranów.

W poszukiwaniu drugiej formy poddaliśmy redukcji wodorem wobec Ni-Raney (100 atm., 80°) 1- α -3,4-epoksykaran i uzyskaliśmy trzy produkty: d- α -karanol-4, d-neokaranol-3 i nowy krystaliczny drugorzędowy alkohol o t.t. 42°. $[\alpha]_D^{20} = +73,06^\circ$ (benzen, $c=8,13$). Alkohol ten utleniany mieszaniną Beckmana dał nowy keton C₁₀H₁₆O o własnościach: t.wrz. 103°/16, $n_D^{20} = 1,4725$, $d_4^{20} = 0,9528$, $[\alpha]_D^{20} = -84,9^\circ$, $M_R^D = 44,70$, semikarbazon t.t. 214,5°. Keton ten pod działaniem etylanu sodu w normalnej temperaturze izomeryzuje się do otrzymanego przedtem 1-karanonu-3.

Fakty powyższe określają jednoznacznie nowy keton jako odmianę cis-karano-
nu-3, a więc-izokaranon-3. Analiza konformacyjna przebiegu redukcji doprowa-
dza zaś do wniosku, że nowy alkohol jest neo-izokaranolem.

Czwarty stereoisomer — izokaranol-3 otrzymaliśmy z redukcji w analogicznych
warunkach, jak poprzednio, d-β-3,4-epoksykaranu. Posiadał on własności: t. wrz.
99°/12, $n_D^{20}=1,4831$, $d_4^{20}=0,9504$, $[\alpha]_D^{20}=-6,3^\circ$, $M_R=46,38$. Alkohol ten utleniany
mieszaniną Beckmana dał izokaranon-3. Na podstawie analizy konformacyjnej
należy go uznać za izokaranol-3.

ChO-87

Synteza nowych pochodnych pirydynowych o spodziewanym działaniu leczniczym

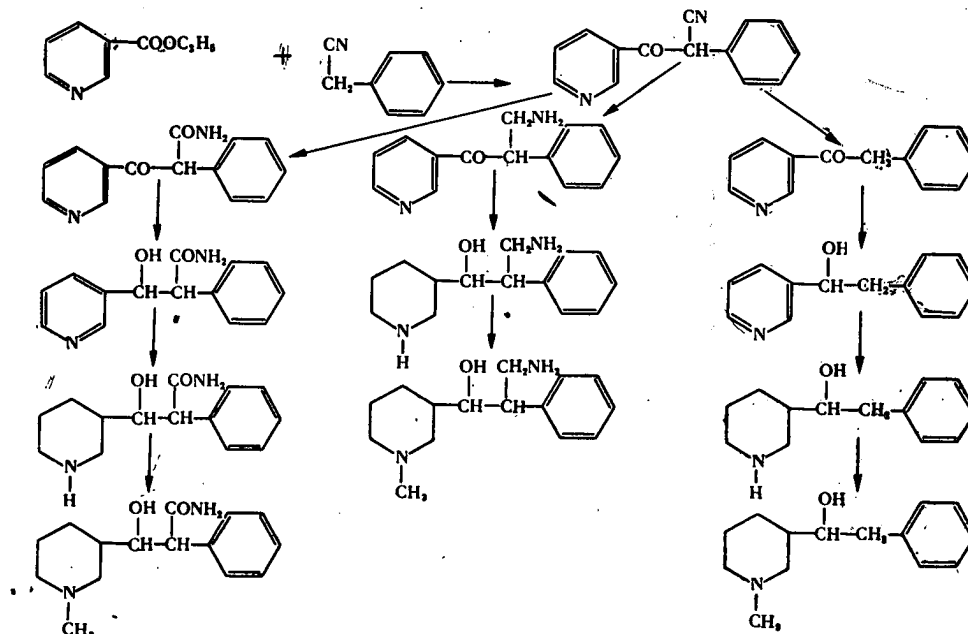
The Synthesis of New Pyridine Derivatives

L. KUCZYŃSKI, Z. MACHOŃ, L. WYKREŃ

Katedra Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Akademii Medycznej, Wrocław

Przeprowadzono syntezę nowych związków zawierających fizjologicznie aktyw-
ny układ $C_6H_5-C-C-N$ z podstawnikami z pierścieniem pirydynowym.

Ogólny schemat syntez przedstawiał się następująco:



Podobne syntezę przeprowadzono wychodząc z estru izonikotynowego.

Badania farmakologiczne otrzymanych związków i ich prostych pochodnych
w toku.

ChO-88

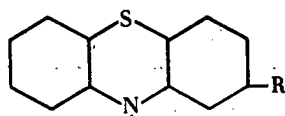
Halogenowe analogi chloropromazyny.
 Synteza 2-bromo-10[(n-dwumetyloamino)-propylo]-fenotiazyny
 i 2-fluoro-10[(n-dwumetyloamino)-propylo]-fenotiazyny

Halogenous Analogues of Chlorpromazine
 The Synthesis of 2-Bromo-10[(N-dimethylamino)-propyl]-phenothiazine
 and 2-Fluore-10[(N-dimethylamino)-propyl]-phenothiazine

S. KURZEPA, J. CIEŚLAK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Warszawskiego i Zakład Farmakologii
 Instytutu Matki i Dziecka, Warszawa

W poszukiwaniu związków o mniejszej toksyczności niż chloropromazyna (Ia) przeprowadzono syntezę jej dwóch halogenowych analogów, tj. 2-bromo-10 [(N-dwumetyloamino)-propylo]-fenotiazyny (Ib) i 2-fluoro-10[(N-dwumetyloamino)-propylo]-fenotiazyny (Ic).



$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$

- a — R = Cl
- b — R = Br
- c — R = F

Synteza polegała na kondensacji odpowiednich 2-podstawionych fenotiazyn z 1-chloro-3-N-dwumetyloaminopropanem wobec amidku sodowego. Otrzymane związki w badaniach farmakologicznych wykazały podobną do largaktylu toksyczność oraz pewne istotne z punktu widzenia terapeutycznego różnice w działaniu fizjologicznym.

Ch-O 89

Poszukiwania związków przeciwnowotworowych w grupie
 pochodnych akrydyny. cz. I

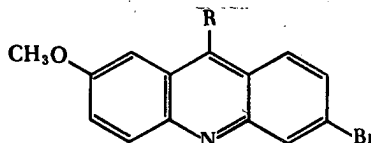
Investigation of Anticarcinogenic Compounds Among
 Acridine Derivatives. Part I

A. LEDÓCHOWSKI

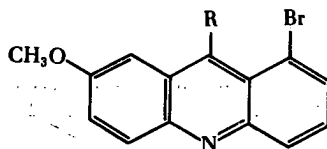
Katedra Technologii Środków Leczniczych Politechniki, Gdańsk
 Zakład Syntezy Organicznej PAN, Gdańsk

W toku prac mających na celu zbadanie zależności między budową a działaniem przeciwnowotworowym otrzymano 18 nowych pochodnych akrydyny.

Grupa I-sza
 (6 związków)



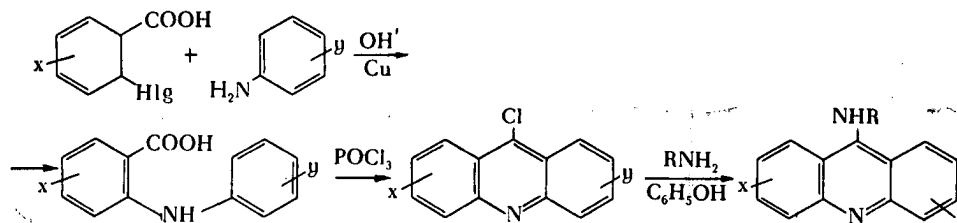
Grupa II-ga
 (6 związków)



gdzie
 $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH} -$
 $n = 0, 2, 3, 4, 5$
 lub $\text{R} = (\text{CH}_3)_2$
 $\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} -$

Grupa III-a (6 związków): inne pochodne 9-(4-dwumetyloaminobutyloamino)-akrydyny, a mianowicie: 1) 3-bromo- 2) 3-chloro- 3) 2-metoksy- 4) 3-chloro-7-metoksy- 5) 1-chloro-7-metoksy- 6) bez dalszych podstawników.

Syntezy wykonano wg schematu:



Substraty do syntez otrzymano wg metod podanych w piśmiennictwie lub przez analogię do takich metod. Otrzymano również nieopisany dwumetyloaminometylo-trójchloroacetamid; z produktów jego hydrolizy nie udało się jednak wyodrębnić N,N-dwumetylometylenodwuaminy, której pochodną 9-akrydynową również planowano otrzymać.

Uzyskane pochodne akrydynowe zbadano na działanie przeciwnowotworowe na mięsaku Crockera (Sa 180). Niektóre z nich wykazały działanie hamujące wzrost nowotworu, pozostałe — nie wywierają takiego działania.

Potrzebne substraty, mian.: kwasy o-halogenobenzoesowe, aminy aromatyczne i dwuaminy alifatyczne, otrzymywano wg metod podanych w piśmiennictwie lub przez analogię do takich metod.

Otrzymane związki są w toku badań biologicznych na Sa 180, a uzyskane wyniki pozwolą, być może, na rozwinięcie dalszych poszukiwań w kierunku związków o korzystniejszych własnościach biologicznych.

ChO-90

Poszukiwania związków przeciwnowotworowych w grupie pochodnych akrydyny cz. II

Investigation of Anticarcinogenic Compounds Among Acridine Derivatives. Part II

Z. LEDÓCHOWSKI

Katedra Technologii Środków Leczniczych Politechniki, Gdańsk
Zakład Syntezy Organicznej PAN, Gdańsk

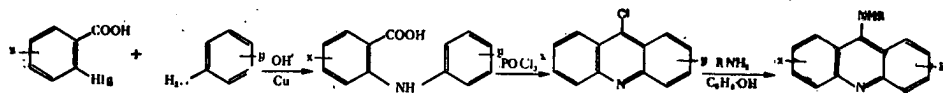
W poprzednim komunikacie z tego cyklu podano syntezę i wyniki badań działania na mięsaku Crockera (Sa 180) 3 szeregów pochodnych akrydyny:

- 1) 1-bromo-7-metoksy-9-(ω-dwumetyloaminoalkiloamino)-akrydyny;
- 2) analogiczny szereg 3-bromo- oraz
- 3) 6-pochodnych 9-(N,N-dwumetyloputrescyno)-akrydyny.

Uzyskane wyniki skłoniły nas do syntez dalszych analogów, mianowicie:

- 1) 1-(oraz 2,3, i 4)-chloro-7-metoksy-9-(4-dwumetyloamino-butyloamino)-akrydyn,
- 2) 3-chloro-5-(oraz 6,7 i 8)-metoksy-9-(4-dwumetyloamino-butyloamino)-akrydyn,
- 3) N-(3-chloro-7-metoksyakrydylo-9)-glicyny oraz jej amidu i estru,
- 4) 9 innych akrydylowych pochodnych putrescyny, jak np.: bis-(β-chloroetylo)-amino-, bis-(β-hydroksyetylo)-amino-, N,N-(bis-akrydylo)- i in.

Syntezy te prowadzono jak i poprzednie wg schematu:



ChO-91

Poszukiwanie związków przeciwnowotworowych wśród pochodnych akrydyny, 4-aminochinoliny oraz wśród pochodnych kwasów n-fenylantranilowych

Investigation of Anticarcinogenic Compounds Among Acridine, 4-Aminoquinoline and N-Phenylanthranilic Acids Derivatives

Z. LEDÓCHOWSKI, WSPÓŁPRACOWNICY

Katedra Technologii Środków Leczniczych Politechniki, Gdańsk
Zakład Syntezy Organicznej PAN, Gdańsk

Obok podstawowego celu, którym jest znalezienie związku przeciwnowotworowego, postawiliśmy sobie jako nierozłącznie z tym celem związane zadanie zależności pomiędzy aktywnością biologiczną a strukturą cząsteczki. Stwierdziliśmy, że niektóre z badanych przez nas pochodnych mają, wprawdzie niezbyt wielkie, własności hamowania wzrostu nowotworów. Interesowało nas zagadnienie, który z fragmentów budowy tych pochodnych ponosi główną odpowiedzialność za stwierdzoną czynność przeciwnowotworową.

W związku z tym przeprowadziliśmy również syntezę kilku pochodnych 4-(ω-dwuaminoalkiloamino)-chinoliny, traktując chinolinę jako produkt degradacji (formalnej) układu akrydynowego.

Zbadaliśmy również własności przeciwnowotworowe szeregu kwasów dwufenyloamino-2-karboksylowych jako półproduktów w syntezie układów akrydynowych.

Następną grupę stanowią: 12-(4-dwumetyloaminobutyloamino)-benz(-a)akrydyna i 7-(4-dwumetyloaminobutyloamino)-benz(c)akrydyna. Otrzymano również 12-chlorobenz(b)akrydynę. Wprowadzenie jednak do poz. 12 tego układu N,N-dwumetyloputrescyny natrafiło na pewne trudności i jest jeszcze w chwili obecnej w toku opracowania.

Wymienione związki znajdują się w toku badań biologicznych.

ChO-92

Nowe systemy związków indolowych

Some New Syntheses of Indole Derivatives

T. LESIAK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

W poszukiwaniu dróg racjonalnego wykorzystania o-nitroetylobenzenu opracowano ekonomiczną metodę redukcji wymienionego związku oraz przeprowadzono nie notowane w literaturze próby cyklizacji pochodnych otrzymanej aminy.

W szczególności opracowano:

1. katalityczną dehydrocyklizację o-etylo-N-metylo-, N,o-dwuetylo- oraz o-etylo-N-benzyloaniliny.
2. dehydrocyklizację o-etylometyleno-, o-etyloetylideno- i o-etylobenzylidenoaniliny. (Nowe zasady Schiffa).
3. wewnątrzcząsteczkową kondensację o-etylo-N-formylo-, o-etylo-N-acetylo i o-etylo-N-benzoyloaniliny.
4. wewnątrzdobinową kondensację o-metyloamino-, o-etyloamino-, o-benzyloaminoacetofenonu.

Każda z wymienionych reakcji (wg kolejności podanych substratów) stanowi nową metodę otrzymywania 3-metylo-, 2,3-dwumetylo- oraz 2-fenilo-3-metyloindolu.

W czasie prowadzonych badań opracowano ponadto ulepszony wariant kontaktowej dehydrocyklizacji o-etyloaniliny (do indolu) oraz wykryto prostą metodę wyodrębniania produktu w ilościach wystarczających do celów analitycznych. Przeprowadzono ocenę użytkowej wartości opisanych syntez i wskazano formy utylizacji otrzymanych związków.

ChO-93

Synteza prostych kwasów alifatycznych i ich pochodnych znaczonych węglem 14 w grupie karboksylowej

The Synthesis of Simple Aliphatic Acids and Their Derivatives Labelled 14-C in Carboxylic Group

J. LESIŃSKA

Zakład V Instytutu Badań Jądrowych, Warszawa

Przeprowadzono metodą reakcji Grignarda syntezę kwasów octowego i propionowegoznaczonych węglem 14 w grupie karboksylowej, otrzymując wydajności od 90—96% w przeliczeniu na użyty $C_{14}O_2$.

Następnie opracowano nową metodę syntezy znakowanego węglem 14 bezwodnika octowego wychodząc ze znakowanego w grupie karboksylowej octanu srebra $^{14}CS_2$. Wydajność syntezy (60—70%) oznaczono chemicznie wykorzystując reakcję bezwodnika octowego z morfoliną. Na podstawie pomiarów radiochemicznych wyciągnięto wnioski odnośnie do przebiegu reakcji.

ChO-94

Nitrowanie n-tlenku 3-hydroksypirydyny

The Nitration of 3-Hydroxypyridine N-Oxide

K. LEWICKA

Katedra Chemii Organicznej i Politechniki, Wrocław

Zbadany został przebieg nitrowania N-tlenku 3-hydroksypirydyny. Podczas nitrowania w stęż. H_2SO_4 tworzy się mononitropochodna, która okazała się N-tlenkiem 2-nitro-3-hydroksypirydyny. Związek ten zredukowany żelazem i cynkiem

w kwasie octowym tworzy 2-amino-3-hydroksypirydynę, a w reakcji z PCl_3 lub PBr_3 w chloroformie 2-chloro-3-hydroksypirydynę bądź 2-bromo-3-hydroksypirydynę.

Taki przebieg reakcji wprowadzania grupy nitrowej jest dowodem, że działanie kierujące grupy $-\text{OH}$ jest intensywniejsze niż działanie ugrupowania N-tlenkowego. Dalej jest on szczególnie wyraźnym dowodem faktu, że położenie 4- nie może podczas reakcji podstawienia, wobec zajętego przez podstawnik pierwszego rzędu położenia 3-, odgrywać roli aromatycznego położenia *orto*.

Wobec podstawionej pozycji 3- w pierścieniu pirydynowym jedynie położenia 2- i 5- mają podczas dalszych reakcji substytucji charakter aromatyczny, przy czym substytucje w położeniu 2- są uprzywilejowane.

ChO-95

Synteza prostych aminokwasów znaczonych trytem i węglem — 14

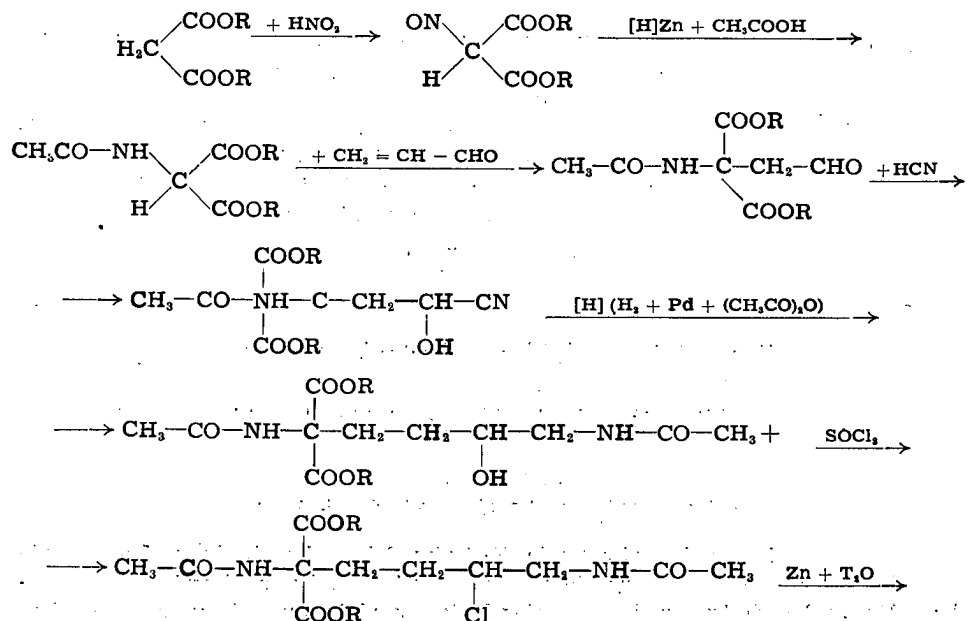
The Synthesis of Some Simple Aminoacids Labelled with Tritium and Carbon 14

B. LUCKA

Instytut Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Opracowano syntezę tryto-lizyny znaczonej w położeniu β w stosunku do α grupy aminowej, ze względu na ruchliwość atomów wodoru w położeniu α .

Przy wyborze odpowiedniej drogi syntezy oparto się na założeniu możliwie późnego wprowadzenia trytu do cząsteczki. Przebieg syntezy obrazuje poniższy schemat reakcji:



ChO-96

On Reactions of Schiff Bases with Formic Acid . II. Reaction of N,N'-Diformylethylenediamine with Aromatic Aldehydes in Presence of Formic Acid

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Pracownia
Radiochemiczna Instytutu Badań Jądrowych Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}-\text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}-\text{CHO} \end{array} + 2\text{ArCHO} \xrightarrow{\text{HCOOH}} \begin{array}{cc} \text{CH}_2\text{NH}_2 & \text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{R} \\ | & | \\ \text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{R} & \text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{R} \\ \text{A} & \text{B} \end{array}$$

Metoda przez nas opracowana może służyć jako wygodny sposób syntezy dwu-
aralkyletylenodwumiamin mających różne podstawniki przy azotach, gdyż aldiminy
utworzone z amin (A) ulegają normalnej redukcji przez ogrzewanie z kwasem
mrowkowym.

ChO-97

Badania nad kondensacją formaldehydu. Cz. I.

Studies on Formaldehyde Condensation. Part I.

S. MALINOWSKI, J. KEHL, S. TYRLIK

Katedra Technologii Organicznej i Politechniki, Warszawa

Praca niniejsza dotyczy badań nad kondensacją formaldehydu do pochodnych polialkoholi.

Przy działaniu zasad na roztwory formaldehydu oprócz reakcji Cannizzaro zachodzi kondensacja, w wyniku której powstają monosacharydy. Badania tego typu reakcji datują się od 1861 roku.

W pracy niniejszej stwierdziliśmy tworzenie się związku kompleksowego pomiędzy tlenkiem ołowiu a formaldehydem. Związek ten okazał się aktywnym katalizatorem polimeryzacji formaldehydu. Stwierdzono, że nie wszystkie formy tlenku ołowiu dają aktywne związki kompleksowe. Aktywny jest tylko PbO żółty, otrzymany przez rozkład soli organicznych w niskiej temperaturze. Odmiana czerwona i żółta otrzymane w wysokiej temperaturze są nieaktywne. Przy pomocy badań widm w podczerwieni oraz badań chemicznych oznaczono budowę związku kompleksowego.

Zbadano również jako katalizatory związki ołowio-organiczne, zawierające ugrupowania $>\text{Pb}(\text{OH})$ oraz $>\text{Pb}=\text{O}$ $[\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}(\text{OH})$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OH})_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}=\text{O}]$. Wszystkie okazały się nieaktywne. Pod względem działania katalitycznego zbadano również następujące tlenki: CaO , Ti_2O_3 , MgO , ZnO , SnO , SnO_2 , MnO , MnO_2 , CdO , HgO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 , Au_2O . Większość z nich jest nieaktywna, niektóre odznaczają się słabym działaniem katalitycznym.

Wiadomo było również, że benzoilokarbinol oraz jego pochodne są w połączeniu z tlenkiem ołowiu katalizatorami kondensacji formaldehydu. Zbadano inne związki zawierające układ -oksy-okso na ich działanie katalityczne. Dokonano syntezy furoilokarbinolu, tienylokarbinolu, nikotynilokarbinolu, pirydynilokarbinolu, aminohydroksyacetonu i aminohydroksybutanonu oraz zbadano te związki na ich działanie katalityczne. Stwierdzono, że wszystkie działają katalitycznie, lecz słabiej niż benzoilokarbinol.

ChO-98

Badania nad wymianą stopnia utlenialności w fazie gazowej.

I. O reakcjach pomiędzy aldehydami i alkoholami

Studies on the Exchange of Oxidation Grade in Gaseous Phase.

I. On the Reactions between Aldehydes and Alcohols

ST. MALINOWSKI, T. KOBYLINSKI

Zakład Syntezy Organicznej PAN i Zakład Technologii Organicznej i Politechniki, Warszawa

Redukcja w fazie ciekłej aldehydów przy pomocy alkoholu izopropylowego wobec alkoholów glinu (reakcja Meerweina Ponnendorfa) i utlenianie w fazie ciekłej alkoholów przy pomocy ketonów (reakcja Oppenauera) polegają na wymianie stopnia utlenialności w fazie ciekłej.

W pracy niniejszej stwierdziliśmy, że podobne reakcje można przeprowadzić w fazie gazowej przy zastosowaniu stałych katalizatorów. Przepuszczanie par alkoholu (RCH_2OH) i aldehydu ($R'CHO$) prowadzi do powstawania alkoholi ($R'CH_2OH$) i aldehydu ($RCHO$). Aldehyd zostaje zredukowany przy pomocy alkoholu.

Jako reakcję modelową zbadaliśmy przebieg reakcji w fazie gazowej pomiędzy aldehydem izo-walerianowym i alkoholem etylowym. Jako katalizator zastosowano miedź osadzoną na pumeksie. Zostały oznaczone zależności pomiędzy wydajnością alkoholu izo-amyłowego a kolejno: temperaturą, obciążeniem katalizatora, stosunkiem molowym reagentów. Stwierdzono, że w temperaturze 300° wydajność alkoholu izo-amyłowego wzrasta gwałtownie ze wzrostem nadmiaru alkoholu etylowego. Większy niż dwukrotny nadmiar alkoholu etylowego (w stosunku do aldehydu izo-walerianowego) powoduje już bardzo nieznaczny wzrost wydajności. Przy około dwukrotnym nadmiarze alkoholu etylowego krzywa zależności wydajności alkoholu izo-amyłowego w zależności od temperatury wykazuje wyraźne maksimum w temperaturze ok. $308-310^\circ$. W temperaturach wyższych i niższych wydajność gwałtownie spada. Również krzywa zależności wydajności alkoholu izo-amyłowego od obciążenia wykazuje maksimum przy obciążeniu 170 g mieszanki (litr kat.) godzinę.

ChO-99

Badania reakcji aldolowych w fazie gazowej. O reakcji pomiędzy acetonitrylem i formaldehydem

Studies of Aldol Reaction in Gaseous Phase. The Reaction between Acetonitrile and Formaldehyde

ST. MALINOWSKI, ST. KRZYŻANOWSKI, W. NOWORYTA

Zakład Syntezy Organicznej PAN i Zakład Technologii Organicznej i Politechniki, Warszawa

Stwierdzono, że przepuszczanie par acetonitrylu i formaldehydu nad stałymi katalizatorami powoduje tworzenie się acetonitrylu i wody. W pracy niniejszej badania dotyczyły ustalenia zależności wydajności acetonitrylu od temperatury procesu, obciążenia katalizatora, rodzaju stałego katalizatora, stosunku molowego reagentów. Badania prowadzono w piecu kontaktowym metodą przepływową przez warstwę kontaktu długości 700 cm w zakresie temperatur $200-350^\circ$.

Jako katalizatory zbadano: żel krzemionkowy surowy „A”, żele „A” nasyczone różnymi ilościami NaOH oraz żel A „wymyty” kwasem mrówkowym.

Przy zastosowaniu surowego żelu A jako katalizatora stwierdzono, iż najwyższą wydajność akrylonitrylu (ok. 23%) otrzymuje się przy stosunku molowym acetonitrylu do formaldehydu 1:3 i obciążeniu 175 — 200 g mieszaniny na litr katalizatora \times godzinę, w temperaturze $350-360^\circ$. Zwiększenie oraz zmniejszenie obciążenia powoduje spadek wydajności. To samo dotyczy stosunku molowego reagentów (stos. od 2:1 do 1:6).

Przy zastosowaniu katalizatorów o większej oraz mniejszej zawartości wodorotlenku sodu stwierdzono obniżenie ilości powstającego akrylonitrylu. Maksymalna wydajność w zakresie badanych temperatur zawsze wypadła dla surowego żelu A. Stwierdzono, iż przy przepuszczaniu par reagentów przez pustą rurę szklaną umieszczoną w piecu oraz przez wypełnioną cieczą szklaną praktycznie nie powstaje akrylonitryl.

ChO-100

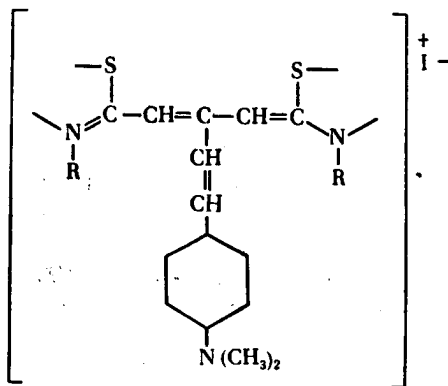
Nowy typ „Mezo” podstawionych barwników cyjaninowych

New Class of „Meso” Substituted Cyanine Dyes

W. MARKOCKI

Katedra Fototechniki Politechniki, Wrocław

Stwierdzono, że barwniki benzotiocyaninowe zawierające grupę metylową w położeniu „mezo” łańcucha polimetynowego reagują w roztworze bezwodnego etanolu z dodatkiem piperydyny z aldehydem *p*-N,N-dwumetyloaminobenzoesowym, przy czym powstają barwniki o maksimum absorpcji przesuniętym w stosunku do barwników wyjściowych w kierunku fal długich. Najprawdopodobniej budowa ich odpowiada ogólnemu wzorowi (I).



Barwniki typu (I) mogą przyłączać alkilochlorowce, stając się kationami dwuwartościowymi. Te wykazują, podobnie jak barwniki typu (I), bardzo intensywne zabarwienie o absorpcji przesuniętej jeszcze dalej w długofalową część widma. Otrzymano kilka barwników z grupy karbo- i dikarbocyjanin w stanie czystym. Dalsze prace w toku.

ChO-101

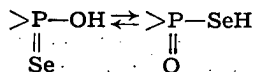
Organiczne selenokwasy fosforu

Organic Selenoacids of Phosphorus

A. MARKOWSKA, J. MICHAŁSKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

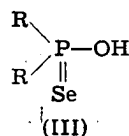
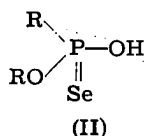
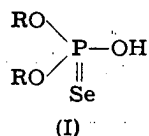
Organiczne selenokwasy fosforu budzą zainteresowanie ze względu na możliwość występowania tautomerii



Kwasy wspomnianego typu nie zostały dotychczas otrzymane w postaci wolnej.

220

Opracowano metody otrzymywania trzech podstawowych typów kwasów seleno-fosforowych: kwasów dwualkilo-seleno-fosforowych (I), kwasów O-alkilo-P-alkilo-seleno-fosforowych (II) i kwasów dwualkilo-seleno-fosfinowych (III) oraz zbadano niektóre ich własności fizyczne i chemiczne.



ChO-102

Reakcje typu Michaela ze związkami zawierającymi układy pirydylometylofosforylowe i pyrydylometylosulfonylowe

Michael Reactions with Compounds Including Pyridylmethylphosphinyl and Pyridylmethyl Sulphonyl Structures

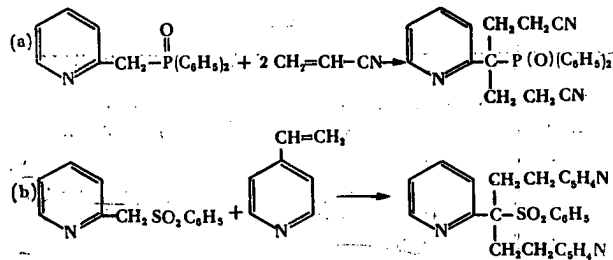
E. MARUSZEWSKA-WIECZORKOWSKA, J. MICHALSKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Łódź

Związki zawierające grupę metylenową związaną z resztą dwualkoksyo-fosforylową $(\text{RO})_3\text{P}(\text{O})-$, alkiloalkoksyo-fosforylową $\text{R}(\text{RO})\text{P}(\text{O})-$, dwualkilo-fosforylową $\text{R}_2\text{P}(\text{O})-$ lub sulfonylową RSO_2- oraz drugim podstawnikiem nienasyconym o charakterze elektroujemnym wykazują aktywność chemiczną zbliżoną do estru malonowego. Kontynuując powyższe badania stwierdziliśmy, że połączenia tego typu przyłączają się do układów α, β -nienasyconych w myśl schematu reakcji Michaela. W zależności od budowy wyjściowej zasady pirydynowej i rodzaju użytego od-czynnika α, β -nienasyconego w reakcji bierze udział jedna lub dwie cząsteczki związku nienasyconego.

Badane przez nas reakcje ilustrują dwa charakterystyczne przykłady:



ChO-103

Otrzymywanie estrów rodanooctowych izobornylu

Preparation of Isobornyl Thiocanoacetates

A. MATAWOWSKI, A. UZAREWICZ

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Estry rodanooctowe izobornylu teoretycznie otrzymać można w trojaki sposób:

1. przez kondensację kamfenu z kwasem jedno-, dwu-, tróchlorooctowym do odpowiedniego estru izobornylu; przez wymianę chloru na grupę rodanową;
2. przez kondensację kamfenu z odpowiednim kwasem rodanooctowym;
3. przez estryfikację izoborneolu z kwasami rodanooctowymi.

W praktyce laboratoryjnej przydatną okazała się tylko pierwsza metoda. Posługując się powyższą metodą uzyskano:

1. jednochlorooctan izobornylu (wyd. 83,4%)
2. dwuchlorooctan „ (wyd. 85,0%)
3. tróchlorooctan „ (wyd. 84,0%)

o następujących stałych:

t. wrz.	t.t.	n_D^{20}	d_4^{20}
1. 109-110°C 2 mm Hg		1,4842	1,0940
2. 20-1°C 5 mm Hg (rozkl.)		1,4910	1,1810
3. 131-2°C 3. 31-2°C 5 mm Hg (rozkl.) 30°C		1,4936	1,2470

Przez wymianę odpowiednich chlorooctanów izobornylu z rodankiem potasu uzyskano jednorodanoctan izobornylu (wyd. 45,9% w przeliczeniu na kamfen) o t. wrz. 157°C/3 mm Hg, $n_D^{20} = 1,5107$, $d_4^{20} = 1,1127$ i dwurodanoctan izobornylu (wyd. 38,5%) o t. wrz. 60°C/1 mm Hg (rozkl.), $n_D^{20} = 1,5271$, $d_4^{20} = 1,1190$. Próby otrzymania trójrodanoctanu izobornylu zakończyły się wynikiem niepomyślnym.

ChO-104

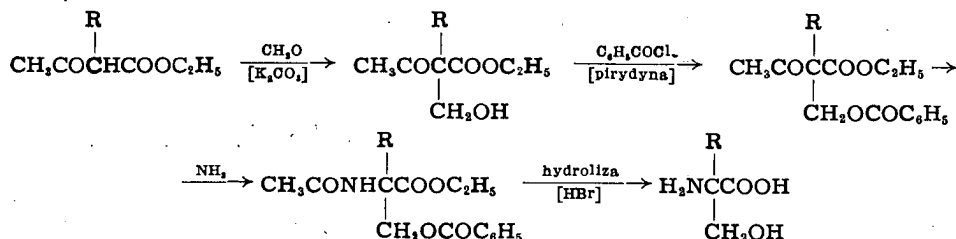
Syntezy α -alkilopochodnych serynySome Syntheses of α -Alkylderivatives of Serine

S. MEJER

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Wrocław

Pochodne seryny zawierające grupę alkilową w pozycji α budzą zainteresowanie jako możliwe antymetabolity seryny. α -metylo- i α -etyloseryna zostały otrzymane syntetycznie [Billman J. H., Parker E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1069 (1945)], α -metyloserynę wyodrębniono jako jeden z produktów hydrolitycznego rozkładu antybiotyku amicytyny [Flynn E. H., Hinman J. W., Caron W. L., Wolf D.O. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5867 (1953)].

W pracy, która jest przedmiotem niniejszego komunikatu, otrzymano szereg α -alkilopochodnych seryny w prosty sposób z acetyooctanu etylu według poniższego schematu:



Otrzymano następujące α -alkilopochodne seryny: metylo- t.t. 242 — 243°, etylo- t.t. 257 — 259°, propylo- t.t. 279°, butylo- t.t. 259° (t.t. z rozkładem, oznaczone w zamkniętych kapilarach).

Z badań biologicznych przeprowadzonych przez Katedrę Chemii Fizjologicznej Akademii Medycznej we Wrocławiu wynika, że α -metyloseryna jest silnym anty-metabolitem seryny dla tych drobnoustrojów, które potrzebują do wzrostu seryny. Pozostałe otrzymane pochodne seryny nie mają wpływu na metabolizm.

ChO-105

O powstawaniu pochodnej oksazolonu z estru etylowego N,N-dwubenzoiloglicyny

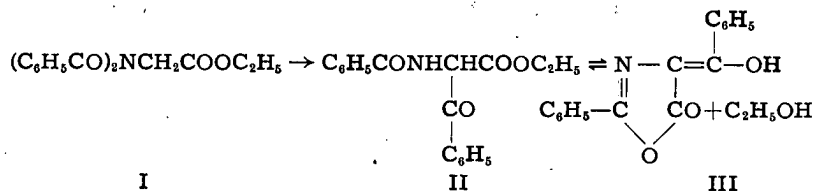
The Formation of Oxazolone Derivative from N,N-Dibenzoylglycine Ethyl Ester

S. MEJER

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Wrocław

Przy wielogodzinnym ogrzewaniu roztworu benzenowego estru etylowego N,N-dwubenzoiloglicyny (I) z sodem powstaje żółty związek $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ o podwójnej t.t. 112° i 128°. Połączenie to ma charakter enolu, gdyż jest silnie kwaśne i daje z chlorkiem żelazowym zielone zabarwienie. Jego wzór sumaryczny wskazuje, że powstało ono z estru I przez odszczepienie etanolu.

Kwaśna hydroliza żółtego enolu prowadzi do wytworzenia jednego mola kwasu benzoesowego oraz odpowiedniej soli ω -aminoacetofenonu. Reakcja związku $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ z wodą daje N-benzoiło- ω -aminoacetofenon, z etanolem zaś 2-benzoiło-hippuran etylu (II). Na podstawie tych danych można było przypuszczać, że badany związek jest 2-fenyl-4-(α -hydroksybenzylideno)-oksazol-5-onem (III).



Związek $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ otrzymany z estru etylowego N,N-dwubenzoiloglicyny (I) okazał się rzeczywiście identyczny z połączeniem o strukturze III, uzyskanym tą metodą.

Ester II jest prawdopodobnie produktem pośrednim przy powstawaniu oksazolonu III z I. Świadczy o tym fakt, że daje on bardzo łatwo oksazolon III przy ogrzewaniu z sodem w benzenie. Sam ketoester II powstałby z I przez wędrówkę grupy benzylowej z atomu azotu na atom węgla.

ChO-106

Reakcje chlorków dwualkoksoksofosforanosulfenylowych z tiolami i siarkowodorem

Reactions of Dialkoxyoxophosphosulphenyl Chlorides with Thiols and Hydrogen Sulphide

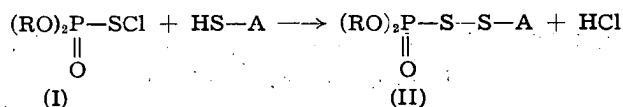
J. MICHAŁSKI, B. BORECKA, H. STRZELECKA, T. KAPECKA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Łódź

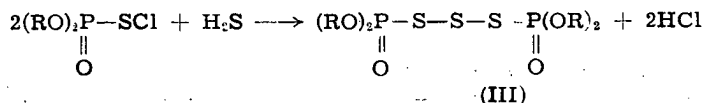
Komunikat niniejszy dotyczy fragmentu badań nad przemianami chemicznymi chlorków dwualkoksoksofosforanosulfenylowych.

Chlorki dwualkoksoksofosforanosulfenylowe (I) reagują z różnorodnymi połączkami zawierającymi grupę tiolową. Produktami reakcji są dwusiarczki typu (II).



A = alkil, aryl, acyl, fosfityl

Siarkowódor reaguje z dwoma cząsteczkami chlorku sulfenylowego (I), a produktem reakcji jest trójsiarczek (III).



Zbadane zostały niektóre przemiany chemiczne dwusiarczków (II) i trójsiarczku (III).

ChO-107

Reakcje chlorków dwualkoksoksofosforanosulfenylowych z eterami i estrami enoli

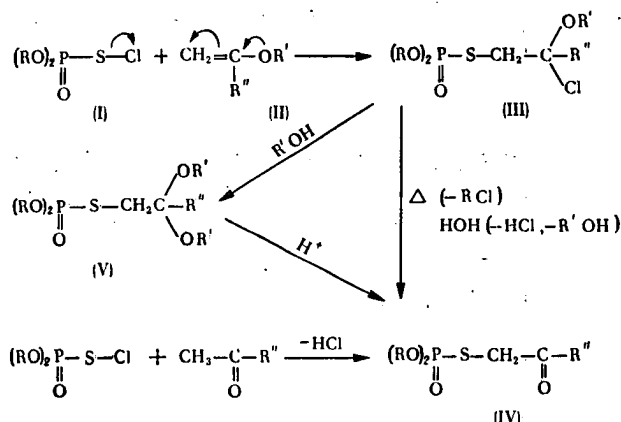
Reactions of Dialkoxyoxophosphosulphenyl Chlorides with Enol Ethers and Esters

J. MICHAŁSKI, S. MUSIEROWICZ

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

Jedną z charakterystycznych cech chlorków dwualkoksoksofosforanosulfenylowych (I) jest ich zdolność przyłączania się do węglowodorów nienasyconych. W komunikacie niniejszym omówione są badania nad przyłączaniem (I) do układów etylenowych, w których wiązanie podwójne sprzężone jest z wolną parą elektronową sąsiadującego z nim atomu tlenu.

Chlorki dwualkoksoksofosforanosulfenylowe (I) przyłączają się do eterów enoli (II; $R' = \text{alkil}$) i estrów enoli (II; $R' = \text{acyl}$) z wytworzeniem nietrwałych eterów lub estrów α -chloroalkoholi (III).



Dzięki obecności ruchliwego atomu chloru połączenia (III) mogą ulegać przemianom chemicznym, które zilustrowane są na powyższym schemacie. Rozkład termiczny α -chloroestrów (III; $R' = \text{acyl}$) prowadzi do aldehydów (IV; $R'' = H$) lub ketonów (IV; $R'' = \text{alkil}$). Te same połączenia można otrzymać przez selektywną hydrolizę (III). Działanie alkoholi na (III) prowadzi do powstania acetalu (V). Acetale (V) pod wpływem hydrolizy kwasowej przechodzą w aldehydy (IV; $R'' = H$). Ketony (IV; $R = \text{alkil}$) można otrzymać również przez bezpośrednią kondensację odpowiednich prostych ketonów z chlorkami (I).

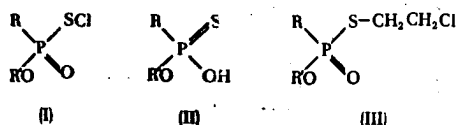
ChO-108

Optyczne czynne chlorki p-alkoksy-p-alkilooksofosforanosulfenylowe i ich przemiany

Optical Activity of p-Alkoxy-p-Alkyloxo-Phosphosulphenyl Chlorides

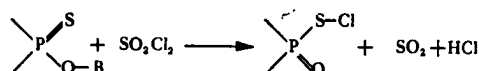
J. MICHALSKI, A. RATAJCZAK
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

Można przewidywać, że połączenia zawierające układ ABP(O)SX, otrzymane po raz pierwszy w naszym laboratorium, będą zawierać asymetryczny atom fosforu, jeżeli A jest różne od B. Badania omówione w niniejszym komunikacie potwierdzają możliwość syntezy dwu enancjomorficznych odmian chlorków P-alkoksy-P-alkilooksofosforanosulfenylowych (I) i zastosowania ich jako związków wyjściowych do otrzymania innych połączeń fosforoorganicznych z asymetrycznym atomem fosforu.

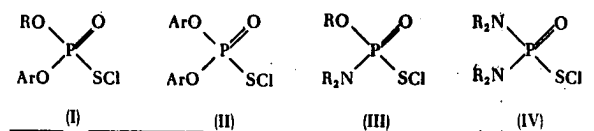


Racemiczny kwas O-etylo-P-etylotiofosforowy (II; $R=R'=C_2H_5$), otrzymany po raz pierwszy w naszym laboratorium, rozszczepiony został przez frakcyjną krystalizację diastereomerycznych soli chininiowych metodą Aarona i współpracowni-

Połączenia te otrzymywane były dotychczas przez działanie chloru lub chlorku siarczyny na kwasy typu $\text{>P} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ lub dwusiarczki >P(O)—S—S—P(O)< . Stwierdziliśmy obecnie, że połączenia te można otrzymać bardziej ogólną metodą, polegającą na działaniu chlorku siarczyny na pochodne tiokwasów fosforu zawierające układ $\text{>P} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{O—R} \end{smallmatrix}$

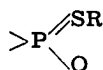


Stosując powyższą reakcję otrzymaliśmy nowe typy połączeń fosforoorganicznych z układem $\text{>P} \begin{smallmatrix} \text{S—Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$: (I), (II), (III) i (IV).



R=alkil, Ar=aryl

Reakcje powyższe oprócz znaczenia preparatywnego stanowią nowy sposób odróżniania połączeń zawierających układ $\text{>P} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ od izomerycznych związków



ChO-111

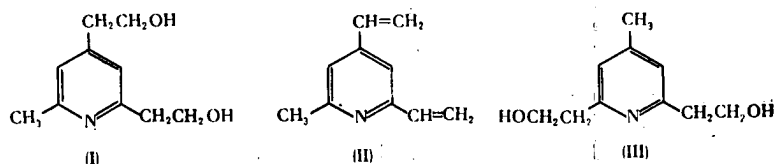
Reakcje 2,4,6-kolidyny z aldehydem mrówkowym

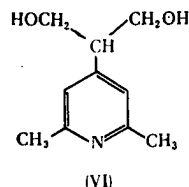
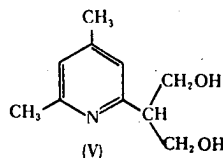
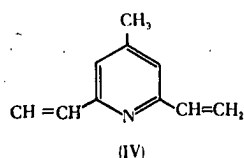
Reaction of 2,4,6-Collidine with Formaldehyde

J. MICHALSKI, K. STUDNIARSKI, R. BODALSKI
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

Od pewnego czasu zajmujemy się syntezą połączeń szeregu pirydyny, opartą na wykorzystaniu aktywności grup metylowych w położeniach α , β i γ zasad pirydynowych wyodrębnianych ze smoły węglowej.

W ramach niniejszej pracy zbadano przebieg reakcji 2,4,6-kolidyny z aldehydem mrówkowym ze szczególnym uwzględnieniem syntezy pirydynoalkoholi (I) i (II), które stanowiły produkty przejściowe w syntezie odpowiednich dwuwinylopirydyn (III) i (IV). Wyodrębniono i scharakteryzowano również dwa inne izomeryczne dwualkohole (V) i (VI).





ChO-112

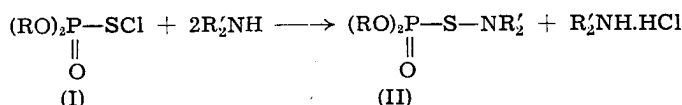
Reakcje chlorków dwualkoksoksofosforanosulfenylowych z aminami

Reactions of Dialkoxyoxophosphosulphenyl Chlorides with Amines

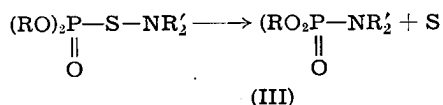
J. MICHAŁSKI, H. STRZELEĆKA
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

Komunikat niniejszy dotyczy fragmentu badań nad przemianami chemicznymi chlorków dwualkoksoksofosforanosulfenylowych.

Chlorki dwualkoksoksofosforanosulfenylowe (I) reagują z aminami drugorzędowymi tworząc nietrwałe dwualkoksoksofosforanosulfenamidy (II).



Sulfenamidy (II) ogrzewane rozkładają się z wydzielaniem siarki na amidy fosforowe (III).



W przypadku amin pierwszorzędowych i aromatycznych nie udało się wyodrębnić przejściowych sulfenamidów (II) i jako produkty reakcji (I) z aminami wyodrębniono amidy (III) i siarkę.

ChO-113

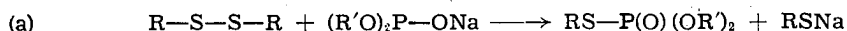
Reakcje dwusiarczków organicznych i tiosulfonianów z sodofosforynami i tiofosforynami dwualkilowymi

Reactions of Organic Disulphides and Thiosulphonates with Dialkyl Sodiumphosphites and Thiophosphites

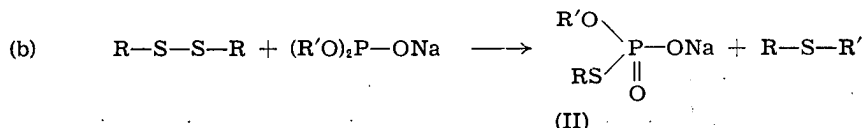
J. MICHAŁSKI, T. MODRO, J. WASIAK, J. WIECZORKOWSKI
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Łódź

Badania nad reakcjami dwusiarczków organicznych z estrami kwasów fosforu III-wartościowego dotyczą fragmentu studiów nad przemianami połączeń wykazujących aktywność sulfenylową ze związkami fosforoorganicznymi.

Stwierdzono, że dwusiarczki dwualkilowe i dwuarylowe reagują z sodofosforanami dwualkilowymi w myśl schematu:



Jeżeli przemiana tego rodzaju prowadzona jest w podwyższonej temperaturze i w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku, tworzące się tiofosforany (I) ulegają w środowisku reakcji anionowej dealkilacji. Głównym produktem zmodyfikowanej w ten sposób reakcji (b) są sole kwasów O,S-dwualkilofosforowych (II).



W podobny sposób przebiegają reakcje z sodotiofosforanami dwualkilowymi. Dla powyższych przemian proponuje się mechanizm jonowy.

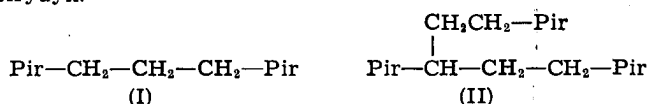
ChO-114

Synteza izomerycznych dwupirydylopropanów i trójpirydylopentanów i ich niektóre przemiany

The Synthesis and Some Transformations of Isomeric Dipyridylpropanes and Tripyridylpentanes

J. MICHAŁSKI, H. ZAJĄC, K. WOJACZYŃSKI
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Łódź

Przedstawiona praca dotyczy fragmentu badań nad chemią alkilo- i alkenylo-pirydyn. Omówione są reakcje przyłączenia alkilopirydyn do winylopyrydyn, które prowadzą do otrzymania dwupirydylopropanów (I) i trójpirydylopentanów (II). Trójpirydylopentany (II) otrzymano również przez przyłączenie (I) do odpowiednich winylopyrydyn.



(Pir = pirydył lub podstawiony pirydył)

Dwupirydylopropany (I) przeprowadzono w N,N-dwutlenki oraz zbadano przemiany tych ostatnich z bezwodnikiem octowym.

ChO-115

Kondensacja nitrozozwiązków z aminami w środowisku alkalicznym

Condensation of Nitro Compounds with Amines in Alkaline Medium

W. MIECZNIKOWSKA-STOLARCZYK
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Otrzymano trzy izomeryczne nitrozobenzenosulfonamidy i kondensowano z kwasami aminobenzoesowymi. W odróżnieniu od powszechnie stosowanej metody kondensacji w lodowatym kwasie octowym reakcję prowadzono w wodnych roztwo-

rach wodorotlenku sodowego, w których obydwie substraty są rozpuszczalne. Otrzymano dziewięć izomerycznych karboksyzobenzenosulfonamidów. Przeprowadzone syntetyzowały pozwoliły na określenie wpływu stężenia wodorotlenku sodowego oraz wpływu położenia grup karboksylowej i sulfonamidowej.

Poza tym stwierdzono, że te same warunki kondensacji nitrozozwiązków z aminami można zastosować również do związków nierozpuszczalnych w roztworach alkalicznych. Otrzymano w ten sposób trzy metyloazobenzenosulfonamidy, które utleniono na kwasy identyczne z otrzymanymi poprzednio.

ChO-116

Otrzymywanie 4-karboksyzobenzenosulfonamidów-3' i 4' z odpowiednich aminoazobenzenosulfonamidów

Preparation of 4-Carboxyzobenzenosulphonamides-3' and 4' from Appropriate Aminoazobenzenosulphonamides

W. MIECZNIKOWSKA-STOLARCZYK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

Przez sprzęganie zdwuazoniowanego sulfanilamidu z kwasem anilinometano-sulfonowym i następną hydrolizę otrzymano 4-aminoazobenzenosulfonamid-4'. Za pomocą reakcji Sandmeyera grupę aminową wymieniono na nitrylową, a następnie na karboksylową uzyskując 4-karboksyzobenzenosulfonamid-4'.

W podobny sposób wychodząc z amidu kwasu metanilowego otrzymano 4-karboksyzobenzenosulfonamid-3'. Reakcja Sandmeyera w obydwu wypadkach daje niskie wydajności, ale jak i we wszystkich pozostałych reakcjach lepszą w szeregu pochodnych amidu kwasu metanilowego.

Obydwie produkty końcowe, nitryle oraz 4-aminoazobenzenosulfonamid-3', nie były dotychczas opisane.

ChO-117

Zależność wydajności chlorowcochinolin w reakcji Skraupa od elektroujemności chlorowca

The Relationship between Electronegativity of Halogen and the Yield of Halogenoquinolines in Skraup Reaction

J. MIREK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego i Zakład Syntezy Organicznej PAN, Kraków

Zadziwiająco wysoka wydajność 6-fluorochinoliny uzyskana w reakcji Skraupa przez Sveinbjornssona, Bradlowa, Oae'a i Vanderwerfa (1951 r.) z *para*-fluoroaniliny skłoniła mnie do podobnej syntezy 7-fluorochinoliny z *m*-fluoroaniliny oraz

próby znalezienia związku między wydajnością tej reakcji a elektroujemnością chlorowców.

Elektroujemność EV/atom.	Wyd. % 6-chlorowcochinolin	Elektroujemność/ wydajność	Wyd. % sumaryczny 5 i 7-chlorowcochinolin	Elektroujemność/ wydajność
F 22,12	98	0,226	~100	0,221
Cl 16,74	79 Fourneau i wsp. (1930)	0,212	90 Brandford i wsp. (1947)	0,186
Br 15,05	68 La Coste (1882)	0,221	70 Brandford i wsp. (1947)	0,215

Stałość stosunku elektroujemności do wydajności wskazuje na istotne znaczenie polarności wiązania u *meta* i *para*-chlorowcoanilin na przebieg reakcji Skraupa. Badania nad *orto*-chlorowcoanilinami są w toku.

Nie stwierdziłem podobnej zależności w reakcji Doebner-Millera. 6-fluorochinaldyna (t. t. 52—54°) tworzy się z podobną wydajnością jak i 6-chloro- czy 6-bromochinaldyna.

ChO-118

○ pewnych regulatorach wzrostu roślin z grupy estrów kwasów aryloksymetylokarbaminowych

Some Esters of Aryloxymethylcarbamate as Plant Growth Regulators

J. MIREK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego i Zakład Syntezy Organicznej PAN, Kraków

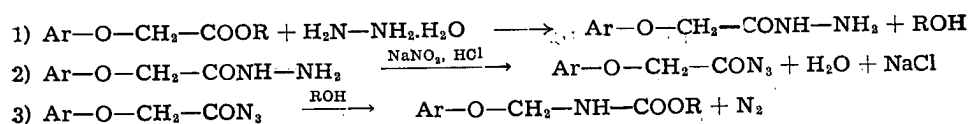
Najaktywniejszymi regulatorami wzrostu roślin w szeregu aromatycznym są:

- kwasy chloro-fenoksyoctowe i alfa-naftylooctowy oraz ich sole i estry,
- estry (izopropylowy, alilowy i chloroetylowy) kwasu fenylokarbaminowego i 3-chlorofenylokarbaminowego.

Połączenia pod a) wykazują obecność ugrupowania $—O—CH_2—COOH$ lub $—CH_2—COOH$, połączenia zaś grupy b) zawierają resztę $—HN—COOR$.

Celem moich badań było otrzymanie kwasów aryloksyoctowych, w których w miejsce grupy karboksylowej wprowadzono resztę $—NH—COOR$.

Schemat zastosowanych reakcji:



Uzyskano połączenia

A. Estry izopropylowe kwasów: 2,4-dwuchlorofenoksy-(I, t. t. 118°), 2-metylo-4-chlorofenoksy-(II, t. t. 128°) i beta-naftoksy-(III, t. t. 139°)-metylokarbaminowych oraz benzylo-(IV, t. t. 41°) i alfa-naftylometylo-(V, t. t. 88°)-karbaminowych.

B. Estry chloroetylowe kwasów: 2,4-dwuchlorofenoksy-(VI, t. t. 87°), 2-metylo-4-chlorofenoksy-(VII, t. t. 100°), alfa-naftoksy-(VIII, t. t. 77°) i beta-naftoksy-(IX, t. t. 94°)-metylokarbaminowych oraz alfa-naftylometylokarbaminowego (X, t. t. 96°).

Fizjologiczną aktywność wykazują połączenia: (I), (VII), (VIII), (IX) w badaniach nad kiełkowaniem gorczycy i lnu.

ChO-119

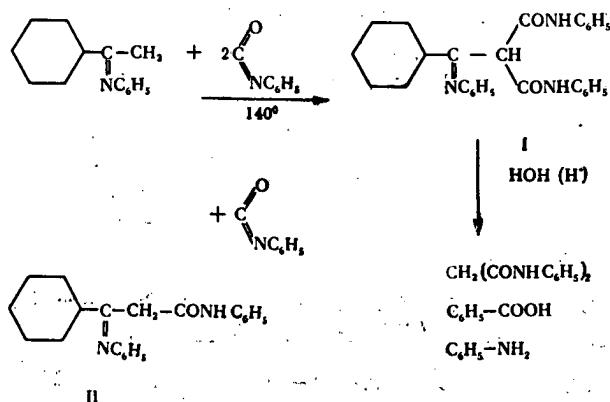
O reakcji zasad Schiffa z karbanilem. Nowa metoda syntezy pochodnych kwasów aroilmalonowych

On the Reaction of Schiff — Bases with Carbanile: The New Method for Synthesis of Aroilmalonic Acids Derivatives

J. MOSZEW, A. INASIŃSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego i Zakład Syntezy Organicznej PAN, Kraków

Zasady Schiffa pochodne związków metylenokarbonylowych, np. acetofenonu, tworzą z tiokarbanilem w temp. 130—140° produkty addycji w stosunku 1:1, o budowie anilidów kwasu benzoilo- bądź aroilo-tiooctowego. Taką reakcją zasad Schiffa z karbanilem przebiega również jako addycja, jednakże w stosunku 1 cząsteczki anilu do 2 cząsteczek karbanilu. W przypadku najprostszym, tj. w reakcji anilu acetofenonu i karbanilu, produktem reakcji jest anil dwuanilidu kwasu benzoilmalonowego (I, t. t. 206°). Budowę związku pozwoliły ustalić wyniki hydrolizy, która daje dwuanilid kwasu malonowego, kwas benzoowy i anilinę. Dalszy dowód budowy związku (I) uzyskaliśmy dokonując jego syntezy na innej drodze, a mianowicie działając karbanilem na otrzymany dawniej przez Knorra anil anilidu kwasu benzoiloctowego (II)



Stwierdziliśmy w większej ilości przypadków, że reakcja anilów z karbanilem ma charakter ogólny i może być stosowana jako metoda syntezy pochodnych anilo-anilidowych kwasów aroilomalonowych.

ChO-120

O reakcji zasad Schiffa z tiokarbanilem. Syntezy połączeń typu anilów anilidów kwasów aroilotiooctowych

On the Reaction of Schiff—Bases with Thiocarbanile. Syntheses of Some Anils of Aroilothioacetic Acid Anilides

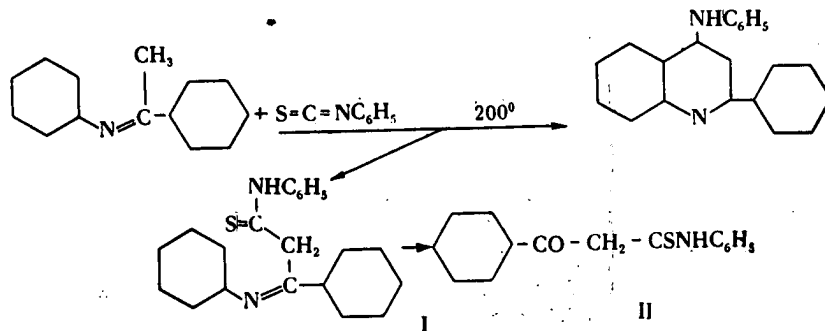
J. MOSZEW, A. INASIŃSKI, K. KUBICZEK, J. ZAWRZYKRAJ

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zasady Schiffa pochodne związków metylenokarbonylowych, np. acetofenonu, desoksybenzoiny, aldehydu fenylooctowego itp., ulegają w temp. 200° kondensacji z tiokarbanilem tworząc pochodne 2- bądź 3-arylo-4-aryloaminochinoliny. Reakcja ta, opisana w szeregu prac przez K. Dziewońskiego i J. Moszews, stanowi trzecie i ostatnie stadium procesu kondensacji wspomnianych połączeń karbonylowych z dwuarylowymi pochodnymi tiomocznika, na którym opiera się ogólna metoda syntezy związków chinoliny.

Stwierdziliśmy obecnie, że reakcja zasad Schiffa, np. anilu acetofenonu z tiokarbanilem, przebiega w temp. niższej, 130—140°, jako addycja w stosunku cząsteczkowym 1:1, przy czym tworzy się anil anilidu kwasu benzoiotiooctowego (I, t. t. 187°), gdyż jego hydroliza kwaśna daje anilid kwasu benzoiotiooctowego (II), otrzymany przez C. Kelbera. Na odwrót, związek II z aniliną tworzy I.

Na wielu dalszych przykładach mogliśmy stwierdzić, że opisana reakcja addycji może służyć jako metoda syntezy anilów anilidów kwasów aroilotiooctowych, które są bardzo dogodnym materiałem do otrzymywania połączeń grupy chinoliny i chinolino-chinoliny.



ChO-121

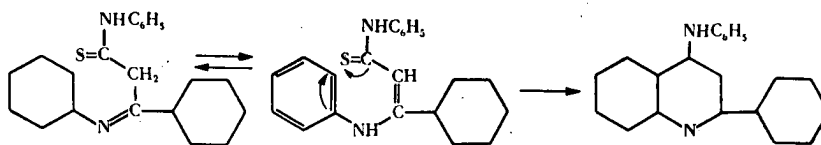
Przemiany aniloanilidów kwasów aroilotiooctowych. Cz. I.
Cyklizacje do połączeń o układzie chinoliny
i chinolino-chinoliny

Some Transformations of Aroilothioacetic Acids Aniloanilides. Part. I.
Syntheses of Quinoline and Quinolinoquinoline Derivatives by Cyclization

J. MOSZEW, A. INASIŃSKI, J. ZAWRZYKRAJ

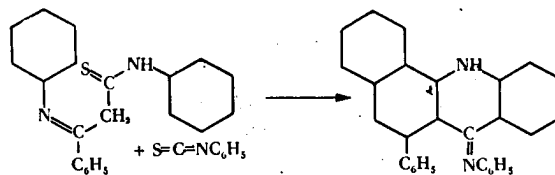
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego i Zakład Syntezy Organicznej PAN,
Kraków

Opisane przez nas w poprzednim referacie anile anilidów kwasu typu benzoilotiooctowego ulegają w podwyższonej temperaturze wielu przemianom. Podajemy obecnie część pierwszą badań nad przemianami o charakterze cyklizacji, obejmującą dwa jej typy. Pierwszy reprezentuje zachodząca w temp. 190–200° reakcja wewnątrzcząsteczkowej kondensacji aniloanilidów do odpowiedniego związku chinolinowego. W przypadku zastosowania anilu anilidu kwasu benzoilotiooctowego tworzy się 2-fenyl-4-anilinochinolina według schematu:



Reakcja stanowi w powyższym oświetleniu wariant syntezy podanej przez Conrada i Limpacha.

Drugi typ przemian cyklizacyjnych poznaliśmy ogrzewając aniloanilidy z tio-karbanilem lub karbodwufenyloimidem. Produktem takich reakcji są związki o układzie chinolinochinoliny, opisane dawniej przez jednego z nas (J. M.)



Oba typy opisanych przemian cyklizacyjnych przebiegają w analogiczny sposób przy zastosowaniu najrozmaitszych produktów wyjściowych z grupy aniloanilidów kwasów aroilotiooctowych.

ChO-122

O syntezie kilku izomerycznych kwasów chinoliloksyoctowych

On the Synthesis of Some Isomeric Quinolyloxyacetic Acids

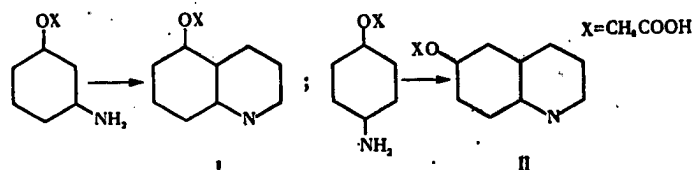
J. MOSZEW, J. MIREK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

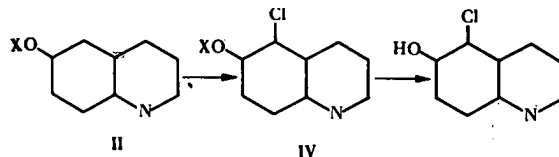
W poszukiwaniu nowych regulatorów wzrostu roślin przeprowadzono syntezę kwasów chinoliloksyoctowych z eterowo związaną resztą oksyoctową w położeniach 5, 6, 7 i 8 oraz kilku ich pochodnych.

234

Kwas 5-chinoliloksyoctowy (I, temp. topn. 207°) oraz 6-chinoliloksyoctowy (II, t. t. 199°) tworzą się jako wyłączne produkty reakcji Skraupa z kwasu 3-amino- bądż 4-aminofenoksyoctowego. Kwas 7-chinoliloksyoctowy (III, t. t. 215°) otrzymano przez octowanie 7-hydroksychinoliny.



Kwas II pod wpływem chloru przechodzi w 5-chloropochodną (IV, t. t. 245°), gdyż po odeterifikowaniu daje 5-chloro-6-hydroksychinolinę.



Poddawaliśmy chlorowaniu również kwas 8-chinoliloksyoctowy, znany już dawniej, uzyskując kwas 5-chloro-8-chinoliloksyoctowy (V, t. t. 230°), dający się otrzymać także przez octowanie 5-chloro-8-hydroksychinoliny, co pozwala ustalić budowę związku V. Poddając 8-chloro-5-aminochinolinę hydrolizie kwaśnej uzyskaliśmy nieznaną 8-chloro-5-hydroksychinolinę (VI, t. t. 264°), a z niej przez octowanie kwas 8-chloro-5-chinoliloksyoctowy (VII, t. t. 214°).

Związki I—VII wykazują dość silne działanie hamujące wzrost roślin.

ChO-123

Nowe wielopierścieniowe połączenia grupy chinoliny

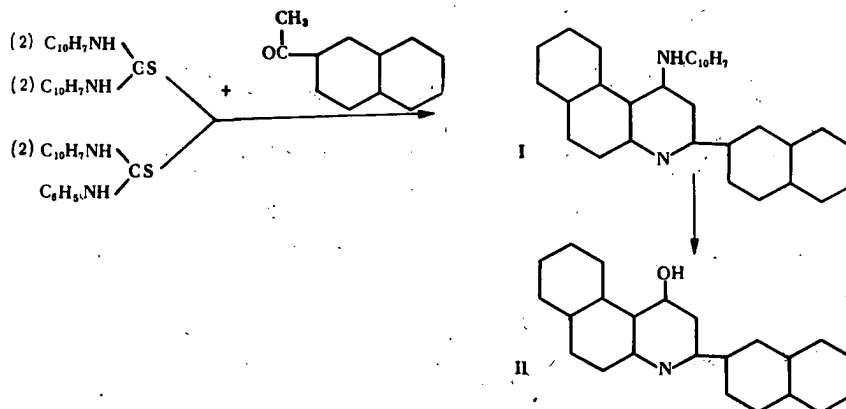
The New Polycyclo Derivatives of Quinoline

J. MOSZEW, S. SUŁKO

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wprowadzając w reakcję z aryloalkiloketonami pochodne tiomocznika o dwóch jednakowych arylach wielopierścieniowych otrzymuje się zgodnie ze schematem reakcji ogólnej, podanej przez K. Dziewońskiego i J. Moszews, pochodne chinoliny wzbogacone odpowiednio w skondensowane pierścienie. Ostatnio studiowaliśmy kondensację 2-acetonaftalenu z sym. beta-dwunaftyliotiomocznikiem i uzyskaliśmy połączenie o budowie 2-(2'-naftylo)-4-beta-naftyloamino-5,5-benzochinoliny (I, t. t. 256°). Ten sam związek tworzy się także w wyniku kondensacji 2-acetonaftalenu z mieszanym beta-naftylo-fenylotiomocznikiem. Oznacza to, że spośród produktów termicznego rozkładu naftylo-fenylotiomocznika (anilina, naftyloamina, izotiocyanian fenylowy i naftyloowy) wchodzi w reakcję z ketonem amina i izotiocyanian, związane z arylem o większej cząsteczce. Związek I ulega pod ciśnie-

niem alkalicznej hydrolizie przechodząc w 2-(2-naftylo)-4-hydroksy-5,6-benzochinolinę (II, t. t. 306°)



Szczegóły dotyczące innych podobnych reakcji są podane w oryginalnej pracy.

ChO-124

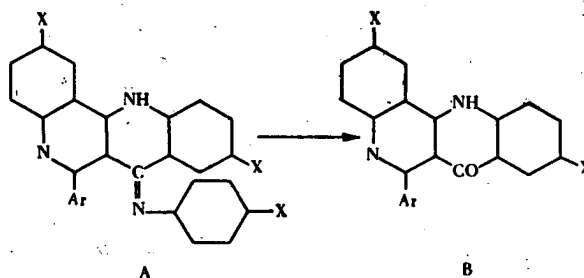
Syntezy połączeń grupy chinolino-chinoliny

Some Syntheses of Quinolino-Quinoline Derivatives

J. MOSZEW, S. SUŁKO, E. ŚLEDZIEWSKA

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Stosując opisaną w r. 1947 (*Roczniki Chem.*, 21, 46) metodę i kondensując p-metoksyacetofenon oraz 2-acetylofluoren z trój-fenyloguanidyną albo jej trój-p-metylową pochodną uzyskaliśmy nowe połączenie o podstawowym układzie 2,3,4',3'-chinolino-chinoliny. W reakcji bierze udział nie sama trójfenyloguanidyna, lecz produkty jej termicznego rozkładu, tj. anilina i karbodwufenyloimid, reagujące kolejno z ketonem. Otrzymaliśmy anile odpowiednich chinolino-chinolonów o ogólnym wzorze A, z nich zaś przez kwaśną hydrolizę chinolino-chinolony o wzorze B.



	X	Ar	t. t. A	t. t. B
I	H	p-anizyl	240°	380°
II	CH ₃	p-anizyl	255°	382°
III	H	2-fluorenyl	282°	372°

W przypadku stosowania trójaryloguanidyny o mieszanych rodnikach, np. dwufenyl-alfa-naftyloguanidyny, stwierdziliśmy, że z ketonem reaguje amina o większej cząsteczce (naftyloamina), co znajduje swe odbicie w tworzeniu się połączeń o większej ilości pierścieni, niżby to wynikało z przyjętego schematu. Szczegóły podano w oryginalnej pracy.

ChO-125

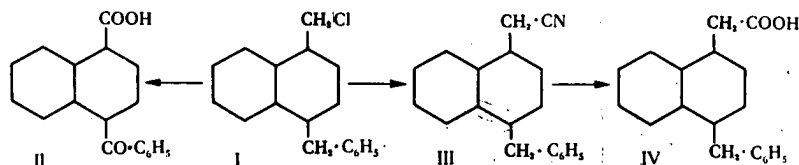
Regulatory wzrostu roślin, pochodne benzyłowe kwasu 1-naftylooctowego

Benzyl Derivatives of 1-Naphtylacetic Acid as Plant Growth Regulators

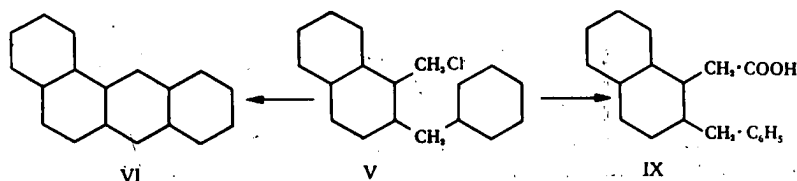
J. MOSZEWSKI, T. WĄCHALEWSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

W poszukiwaniu dalszych regulatorów wzrostu roślin opracowano syntezę dwóch izomerycznych kwasów: 4-benzyl-1-naftylo-octowego (IV, t. t. 164°) i 2-benzyl-1-naftylooctowego (IX, t. t. 150°). 1-Benzylonaftalen pod działaniem formaldehydu i stęż. kwasu solnego tworzy 1-chlorometylo-4-benzylonaftalen (I, t. t. 70°), który przez utlenienie przechodzi w kwas 4-benzoilo-1-naftoesowy (II, t. t. 181°). Dowodzi to budowy związku I. Działaniem cyjanku potasu przeprowadziliśmy połączenie I w nityl kwasu 4-benzyl-1-naftylooctowego (III, t. t. 130°), ten zaś przez hydrolizę w kwas IV.



Analogiczne chlorometylowanie 2-benzylonaftalenu daje 1-chlorometylo-2-benzylonaftalen (V, t. t. 62°), co wynika a) z cyklizacji tego związku po ogrzaniu do 1,2-benzantracenu (VI, t. t. 156°), b) z utlenienia V do znanego kwasu 2-benzoilo-1-naftoesowego (VII, t. t. 140°). Związek V przeprowadzono w nityl (VIII, t. t. 146°) a ten w kwas 2-benzyl-1-naftylooctowy (IX, t. t. 150°).



Kwasy IV i IX przejawiają aktywność fizjologiczną podobnego stopnia do kwasu alfa-naftylooctowego.

ChO-126

Nowe sulfony szeregu naftalenu

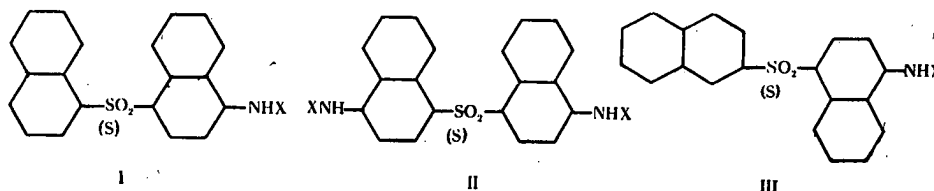
The New Naphtalene Sulphones

J. MOSZEW, J. ZAWRZYKRAJ

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zastosowanie niektórych aminosulfonów w chemoterapii skłoniło nas do doświadczeń nad syntezą nieznanego dotychczas typu aminosulfonów szeregu naftalenu. W tym celu przeprowadziliśmy kondensacje odpowiedniej acetyloamino-jodopochodnej naftalenu z naftylomerkaptanami. Wytworzone siarczki dwunaftyłowe utlenialiśmy następnie do sulfonów.

Uzyskaliśmy pochodne siarczków i sulfonów 3 typów: 4-amino-1,1'-dwunaftyłowego (I), 4,4'-dwuamino-1,1'-dwunaftyłowego (II) oraz 4-amino-1,2'-dwunaftyłowego (III)



X = H, acetyl, sukcylnyl

Wśród produktów utlenienia siarczku typu II udało się wyosobnić także połączenia sulfotlenkowe.

ChO-127

Szybkość rozpadu w kwaśnych środowiskach części cukrowej niektórych glikoalkaloidów ziemniaczanych

Decomposition Rate of Sugar Moiety of Some Potato Glycoalkaloids in Acid Medium

A. MROZOWSKA

Do doświadczeń użyto preparaty α -solaniny i α -chaconiny otrzymane z liści ziemniaka uprawnego *Dar* i dzikiego *S. chacoense* Wyszoborskie IV/2. Demisynę otrzymano z liści *S. demissum* Bergerac.

Do hydrolizy glikoalkaloidów stosowano kwas solny o różnych stężeniach. Cukry otrzymane po hydrolizie glikoalkaloidów rozdzielano na drodze chromatografii bibułowej i oznaczano ilościowo metodą miareczkową i kolorymetryczną.

Stosując ten tok postępowania przeprowadzono wstępne badania nad kinetyką rozpadu cukrów części cukrowej α -solaniny, α -chaconiny i demisyny.

ChO-128

O nitropochodnych silanów

Some Nitro Derivatives of Silanes

Z. NOWAK

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

W literaturze nie zostały opisane nitroalkilosilany z grupami nitrowymi w położeniu α , β , γ w stosunku do atomu krzemu.

Powyższe związki udało się otrzymać podczas nitrowania tetraalkilosilanów oraz w reakcji kondensacji chloroalkilosilanów z solami sodowymi nitroparafiny.

ChO-129

O reakcjach soli pikrylo-pirydyniowych, -pikoliniowych i -chinoliniowych z połączeniami o wiązaniami wielokrotnymi

Some Reactions of Picryl-Pyridine, Picryl-Picoline and Picryl-Quinoline Salts with Compounds Including Multiple Bonds

K. OKOŃ

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono, że sole pikrylo-pirydyniowe, -pikoliniowe i -chinoliniowe reagują w stopie lub w roztworze wodnym z połączeniami o wiązaniami nienasyconych, jak np.: $>C=O$, $-C=S$, $-S=N$, $-C=C-$, $-C\equiv C-$ itp. tworząc odpowiednie pochodne pikrylu. W niektórych przypadkach następuje wymiana heteroatomu.

Powstają równocześnie odpowiednie produkty degradacji połączeń nienasyconych lub ich polimery.

ChO-130

O niektórych reakcjach zasad pirydynowych z chlorkami fosforu

Some Reactions of Pyridine Bases with Phosphorus Chlorides

K. OKOŃ I G. ADAMSKA

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Działano na tlenochlorek fosforu pirydyną, chinoliną, izochinoliną oraz α - i β -pikoliną w stosunku molowym 1:3. Najbardziej trwałym związkiem okazał się kompleks izochinolinowy, charakteryzujący się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia i małą higroskopijnością.

Kompleksy tlenochloru fosforu z pozostałymi zasadami posiadają temperaturę topnienia niższą od 100° i są bardzo higroskopijne.

Otrzymane kompleksy reagują z metalami z wytworzeniem dostatecznie trwałych połączeń.

W wyniku działania na pięciochlorek fosforu powyższymi zasadami w stosunku molowym 1:5 otrzymano również połączenia kompleksowe. Najtrwalszym produktem okazał się kompleks izochinolinowy.

Kontynuowane są prace nad udowodnieniem budowy otrzymanych kompleksów (widma ramanowskie, widma w podczerwieni oraz własności chemiczne).

ChO-131

O niektórych reakcjach zasad pirydynowych z czterochlorkiem krzemu

Some Reaction of Pyridine Bases with Silicon Tetrachloride

K. OKOŃ, G. ALUCHNA

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Czterochlorek krzemu tworzy w roztworze benzenowym połączenia kompleksowe z zasadami pirydynowymi. Przeprowadzono reakcje z pirydyną, chinoliną i izochinoliną. Zbadano przede wszystkim własności kompleksu czterochloru krzemu z izochinoliną, który okazał się stósunkowo najtrwalszym. W reakcjach addycji (uwodornienie, bromowanie itp.) otrzymano odpowiednie połączenia krzem-azotowe.

ChO-132

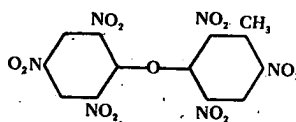
O trwałości wiązań C—O w eterach nitroarylowych

The Stability of C—O Bonds in Nitroaryl Ethers

K. OKOŃ, T. GRABOWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono w reakcjach nitrowania pikrylofenoli (eterów nitroarylowych), że grupa metylowa w położeniu *meta* do wiązania eterowego wzmacnia na tyle więź C—O, że staje się możliwe wytworzenie nie notowanego w literaturze eteru sześciennitrofenylotolylowego.



ChO-133

O niektórych reakcjach zasad pirydynowych z chlorkami siarki

On Some Reactions of Pyridine Bases with Sulphur Chlorides

K. OKOŃ, F. HERMANOWICZ

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono, że SCl_2 , S_2Cl_2 , SOCl_2 i $\text{SO}_2\text{—Cl}_2$ reagują z zasadami pirydynowymi, tworząc w pewnych warunkach połączenia kompleksowe, w innych zaś podstawiając α wodory chlorem w przemianie S_N . W przypadku bezpośredniego działania chlorku siarczyny na chinolinę i izochinolinę autorzy otrzymali chlorowodorki odpowiednich α -monochloropochodnych z wydajnością 75—80%.

Ponadto stwierdzono, że w przypadku bezpośredniego działania fenolem (lub innym związkiem aromatycznym) na układ chinolina (lub izochinoliny) i chlorek siarczyny zachodzi równoczesne chlorowanie fenolu w przemianie S_E oraz chinoliny (lub izochinoliny) w przemianie S_N .

Kontynuowane są badania nad udowodnieniem budowy otrzymanych kompleksów.

ChO-134

Nitroanilinoetanol i ich pochodne acylowe

Nitroanilinoethanols and Theirs Acyl Derivatives

B. OPRZĄDEK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Łódź

W produktach reakcji *p*-chloronitrobenzenu z monoetanoloaminą, dającej jako główny produkt 2-(*p*-nitroanilino)-etanol, obok zidentyfikowanego dawniej 4,4'-dwuchloroazobenzenu wykryto również 4,4'-dwuchloroazoksybenzen. Mieszaninę dwu ostatnich związków rozdzielono metodą chromatograficzną. Zbadano ich widma absorpcyjne. Analogiczne produkty uboczne znaleziono w małych ilościach (około 1%) w reakcji *o*-chloronitrobenzenu z etanoloaminą. 2-(*m*-Nitroanilino)-etanol syntezowano na drodze bezpośredniego, hydroksyetylowania *m*-nitroaniliny.

Otrzymano szereg acylowych pochodnych wymienionych amin. Chlorki kwasowe dają na ogół mieszaniny mono- i dwuacylowych pochodnych. Słabsze środki acylujące dają stosunkowo trwałe estry. Poszukuje się sposobu otrzymywania *N*-podstawionych monoacylopochodnych, analogicznych do dość łatwo dostępnych *N*-alkanolopochodnych sulfonarylidów.

ChO-135

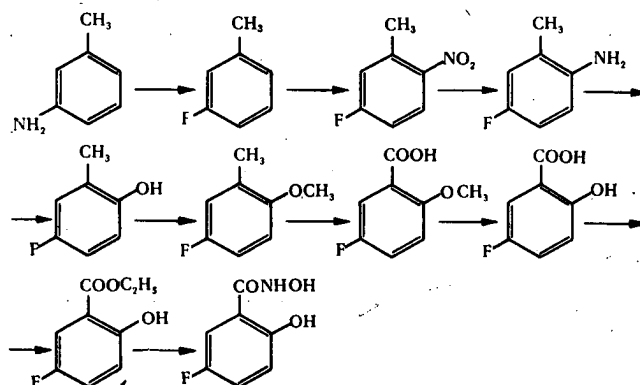
O kwasach fluorohydroksamowych

Fluorobenzohydroxamic Acid Synthesis

A. OSTASZYŃSKI

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Przeprowadzono syntezę kwasu 5-fluoro-salicylo-hydroksamowego. Z powodu trudności bezpośredniego fluorowania kwasu 5-amino-salicylowego syntezę przeprowadzono drogą następującą:



ChO-136

Synteza niektórych barwników merocyjaninowych pochodnych rodaniny

Synthesis of Some New Merocyanine Dyes — Derivatives of Rhodanine

J. OSZCZAPOWICZ, J. ŚWIDERSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Stwierdzono, że podczas ogrzewania 2-tioke-3-alkilo-4-keto-5-(5-anilino-pentadien(2,4)ylideno-)tiazolidyny z aminami powstają odpowiednie barwniki merocyjaninowe przez wymianę rodnika aminowego, stojącego na końcu łańcucha polimetinowego. Stosując tę metodę otrzymano kilkanaście nie opisanych w literaturze barwników.

ChO-137

Wymiana izotopowa grup kwasowych między pięcioacetyloheksosami

Isotopic Exchange of Acid Radicals between Pentaacetylhexoses

PAN CIN-HAJ, P. BŁICHARSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zbadano wymianę izotopową grup kwasowych między pentaacetylo- α -n-glikopiranozami a pięcioacetylo- α -n-galaktopiranozą znaczoną ^{14}C w grupie karboksylowej acetylu przy węglu 1. Wymianę przeprowadzano w różnych warunkach.

242

Badania są w toku. Uzyskane wyniki zostaną podane w komunikacie zjazdowym.

ChO-138

Wymiana izotopowa acetylofruktoz

Isotopic Exchange of Acetylfructoses

Z. PAWLAK, J. SWIDERSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zbadano wymianę izotopową acetylofruktoz w roztworach bezwodnego kwasu octowego ze znacznym węglem ^{14}C (CH_3COOH).

Stwierdzono, że wymianie ulegają przede wszystkim reszty kwasowe przy węglu 2.

Badania są kontynuowane. Ostateczne wyniki zostaną podane w komunikacie zjazdowym.

ChO-139

O epoksydacji α -terpineolu

The Epoxydation of the α -Terpineole

K. PIĄTKOWSKI, H. KUCZYŃSKI

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Wrocław

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Wrocław

Rozwijając badania nad przestrzennym przebiegiem reakcji epoksydacji połączeń alicyklicznych przy pomocy nadkwasów, przeprowadzono epoksydację α -terpineolu i stwierdzono, że prowadzi ona do wytworzenia normalnego produktu epoksydacji -1,2-epoksy-*p*-mentanolu-8 (t. wrz. $104^\circ/2,5$, $n_D^{20} = 1,4742$, $d_4^{20} = 1,014$, $[\alpha]_D^{20} = +37^\circ$) oraz do produktu nienormalnego — epoksypinolu (t. t. $97,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +33,7^\circ$).

Redukcja LiAlH_4 pierwszego związku doprowadziła do wytworzenia jedynie wodzianu terpinu. Fakt ten dowodzi z jednej strony przestrzennej jednorodności epoksyzwiązku, z drugiej strony określa jego strukturę, jako *trans*-1,2-epoksy-*p*-mentanolu-8.

Powstanie przy epoksydacji epoksypinolu jest dość niezwykle. Jest prawdopodobne, że produkt ten pochodzi od *cis*-1,2-epoksy-*p*-mentanolu-8, który również może się wytwarzać podczas epoksydacji, a będąc nietrwały ulega w warunkach reakcji najpierw rozerwaniu pierścienia oksiranowego, a zaraz potem zawiązaniu się tlenkowego pierścienia pinolu. Takie przejścia umożliwia dogodna konformacja *cis*-1,2-epoksy-*p*-mentanolu-8.

ChO-140

O semicyklicznym karenie

The Semicyclic Carene

K. PIĄTKOWSKI, H. KUCZYŃSKI

*II Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Wrocław
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Wrocław*

Semicykliczny karen, zwany też β -karenem lub pseudo-karenem, jest dotychczas nieznan. Liczne próby stwierdzenia jego występowania w olejkach naturalnych oraz izolowania go z nich nie dały pozytywnego wyniku. Bez rezultatu pozostały również próby otrzymywania go na drodze syntetycznej.

Ostatecznie autorom udało się jego synteza na następującej drodze: wychodząc z trzeciorzędowego alkoholu d- β -karanolu-4 przeprowadzono go w octan, który poddano pirolizie w 450° . Otrzymano mieszaninę węglowodorów: β -karenu, karenu-3 i karenu-4, z której na drodze frakcjonowanej destylacji potrafiąco uzyskać semicykliczny karen o własnościach: t. wrz. $51^\circ/9$, $n_D^{20} = 1,4695$, $d_4^{20} = 0,8647$, $[\alpha]_D^{20} = +126,4^\circ$, $M_R = 43,94$.

Węglowodór ten poddany ozonizacji dał formaldehyd oraz nasycony keton 7,7-dwumetylo-dwucyklo-(0,1,4)-heptan-3-on: t. wrz. $76^\circ/13$, $n_D^{20} = 1,4698$, $[\alpha]_D^{20} = +148,9^\circ$. Wynik ozonolizy w zupełności potwierdza strukturę semicyklicznego karenu.

Należy podkreślić, że znalezione stałe dla tego węglowodoru różnią się znacznie od stałych, jakie przewidywał Southerland ($n_D^{25} = 1,480$, $d_4^{25} = 0,870$).

ChO-141

O wiązaniu wodorowym i momentach dipolowych nitroalkoholi

On Hydrogen Bond and Dipole Moments of Nitroalcohols

H. PIOTROWSKA, T. URBĄŃSKI, H. CAŁUS

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Zakład Syntezy
Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Pomiary momentów dipolowych 2-nitroetanolu, 2-nitropropanolu, 2-nitro-2-metylopropanolu i 2-nitro-butanolu wykazują, że wartości momentów dipolowych tych związków są jednakowe i wynoszą 3,4 D. Obliczono teoretyczne wartości momentów dipolowych dla tych związków, zakładając całkowitą wolną rotację cząsteczek — ok. 4,2 D.

Różnica pomiędzy obliczonymi a zmierzonymi wartościami momentów dipolowych świadcząca o zahamowaniu wolnej rotacji w cząsteczkach nitroalkoholi jest spowodowana prawdopodobnie obecnością wiązania wodorowego w omawianych związkach.

244

ChO-142

Budowa izonitroamin

The Structure of Isonitroamines

M. PISKORZ

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono, że sole izonitroamin posiadają inne własności niż sole odpowiednich nitroamin, przy czym nie stwierdzono przekształcenia tautomerycznego tych soli.

Przypuszcza się, że izonitroaminy posiadają budowę typu nitrohydroksylaminy.

ChO-143

Synteza dienowa układu pirydynowego. Reakcje ketali czterochlorocyklopentadienonu z cyjankiem benzolu

Diene Synthesis of Pyridine System. Reactions of Tetrachlorocyclopentadienone Ketals with Benzoyl Cyanide

W. POLACZKOWA, T. JAWORSKI

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

W wyniku reakcji ketalu dwumetylowego lub dwuetylowego czterochlorocyklopentadienonu z cyjankiem benzoilu otrzymano, w zależności od użytego ketalu, ester metylowy i etylowy kwasu 3,4,5-trójkloro-6-benzoilopikolinowego I i Ia. O położeniu grupy estrowej w pozycji α świadczyła zarówno ruchliwość tylko jednego z atomów chloru, jak i łatwość, z jaką ulegały dekarboksylacji wszystkie pochodne zawierające wolną grupę kwasową.

W celu udowodnienia budowy związku I otrzymano szereg pochodnych.

Katalityczna redukcja związku I prowadziła do estru, który po hydrolizie i dekarboksylacji dał 2-benzoilopirydynę, której identyczność stwierdzono przez porównanie ze związkiem wzorcowym.

ChO-144

Wpływ grup alkilowych i arylowych na nie sąsiadującą z nimi grupę funkcyjną pierścienia benzenowego. Pochodne aniliny

Influence of Alkyl and Aryl Groups on Non-adjacent Functional Group of Benzene Ring. Aniline Derivatives

W. POLACZKOWA, N. POROWSKA, B. DYBOWSKA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Badano wpływ grup alkilowych i fenylowych w pozycjach 3; 4; 3,4; 3,5; 3,4,5 na zasadowość aniliny. Zasadowość pochodnych aniliny oznaczano metodą potencjometrycznego miareczkowania chlorowodorów w 75% alkoholu etylowym roztworem KOH w 75% alkoholu etylowym.

amina	: pK _H :	amina	: pK _H :
3,4,5-trójmetryloanilina	: 5,45 :	anilina	: 4,64 :
3,5-dwumetylo-4-etyloanilina	: 5,38 :	p-fenyloanilina	: 4,48 :
p-toluidyna	: 5,19 :	m-fenyloanilina	: 4,45 :
s.m-ksylidyna	: 4,97 :	3,4-dwufenyloanilina	: 4,37 :
anilina	: 4,64 :	3,5-dwufenyloanilina	: 4,33 :
		3,4,5-trójfenyloanilina	: 4,29 :

Stwierdzony w tych warunkach szereg zasadowości pochodnych fenylowych aniliny świadczy o braku sprzężenia podstawnika w poz. 4 z grupą funkcyjną pierścienia w przeciwieństwie do analogicznego szeregu alkilowych pochodnych, w których ujawnia się wpływ hiperkoniugacji.

Wyznaczono również stałe dysocjacji pochodnych aniliny w środowisku nie-wodnym metodą pomiarów SEM w kwasie octowym.

ChO-145

Kondensacja α , β -nienasyconych ketonów z acetylooctanem i malonianem etylu, prowadząca do pochodnych cykloheksanu

Synthesis of Cyclohexane Derivatives by Condensation of α , β -Unsaturated Ketones with Ethyl Acetoacetate and Ethyl Malonate

W. POLACZKOWA, N. POROWSKA, K. ROTKIEWICZ
Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

Stwierdzono, że 5-etylo-hepten-4-on-3 podobnie jak 4-etylo-heksen-3-on-2 ulegają kondensacji z malonianem etylu w obecności etanolanu sodu, tworząc z do-brą wydajnością 2-metylo-5,5-dwuetyloheksandion-2,3.

Natomiast kondensacja obydwóch powyższych nienasyconych ketonów z acetylo-octanem etylu w obecności różnych katalizatorów zasadowych tylko w przypadku długotrwałego działania etanolanem sodowym lub octanem piperydiny prowa-dziła do cyklicznego produktu kondensacji, i to z niewielką wydajnością. W przy-padku reakcji 5-etylo-hepten-4-onu-3 wyodrębniono 3,5,5-trójetylcykloheksen-2-on-1. Budowę tego ketonu ustalono, stwierdzając jego identyczność z produk-tem otrzymanym za pomocą jednoznacznej syntezy z 5,5-dwuetyloheksandionu i bromku etylomagnezowego.

Oksym otrzymanego ketonu poddano aromatyzacji do odpowiedniej pochodnej aniliny.

ChO-146

Nitrowanie saligeniny

The Nitration of Saligenin

I. RABCEWICZ

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Saligeninę nitrowano kwasem azotowym ($d = 1,4$) w temp. 5–10°C stosując 2 mole kwasu na 1 mol saligeniny i otrzymano 5-nitrosaligeninę, a jako produkty uboczne kwas 5-nitrosalicylowy i kwas pikrynowy. Położenie grupy nitrowej

w nitrosaligeninie ustalono utleniając ją; otrzymano wówczas kw. 5-nitrosalicylowy. Podczas nitrowania z dziesięciokrotnym nadmiarem kwasu w stosunku do saligeniny i w temp. 75—85°C uzyskano jedynie kwas pikrynowy.

ChO-147

Syntezy pewnych pochodnych chlorobenzotiazoli podstawionych w położeniu 2 jako przypuszczalnych związków przeciwwgrzybiczych

Synthesis of Some 2-Substituted Derivatives of Chlorobenzothiazole,
as Probable Antimycotic Agents

T. ROKICKA, A. SZUCHNIK, J. ŚWIDERSKI
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zsyntetyzowano wszystkie 2-metylo-chloro-benzotiazole i otrzymano ich produkty kondensacji z chloralem. Produkty te przeprowadzono w odpowiednie pochodne kwasów akrylowych oraz w pochodne trójchloropropenu. Te ostatnie poddano reakcji przyłączenia chloru.

Wszystkie otrzymane związki badane są na działanie przeciwwgrzybicze.

ChO-148

Synteza N-acetyloglikozaminy

The Synthesis of N-Acetyl-glucosamine

A. RÓŻAŃSKI
Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok
Kierownik: z-ca prof. lek. Juliusz Popowicz

Otrzymano N-acetyloglikozaminę, działając na chlorowodorek glikozaminy bezwodnikiem octowym w środowisku wodno-metanolowym. Reakcję przeprowadzano w obecności kwaśnego węgla sodu. Roztwór odparowywano pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie ekstrahowano N-acetyloglikozaminę mieszaniną octanu etylu z metanolem i rekrystalizowano.

Metoda ta daje produkt bardziej czysty niż produkt otrzymywany procedurą srebrowo-metanolową wg T. White'a czy metodą H. Kushida. Produkt nie jest jednak tak czysty, jak otrzymywany metodą S. Rosemana i J. Ludowiega.

ChO-149

Synteza prostych fosforanów organicznych znaczonych ³²P

Synthesis of Simple Organic Phosphates Labelled with ³²P

K. RUSIN
Instytut Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Opracowano syntezę fosforanu α-naftylu działając znaczącym tlenochlorkiem fosforu na α-naftol. Wydajność chemiczna i radiochemiczna syntezy wynosiła 85% w przeliczeniu na użyty tlenochlorek fosforu.

Opracowano syntezę znaczonego tlenochloru fosforu z uwodnionego znaczonego kwasu fosforowego i pięciochloru fosforu. Wydajność radiochemiczna syntezy: 85% w stosunku do użytego kwasu fosforowego.

ChO-150

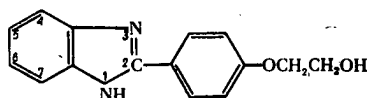
Działanie tlenku etylenu na 2-(*o,m,p*-hydroksyfenylo)-benzimidazole

Action of Ethylene Oxide on 2-(*o,m,p*-Hydroxyphenyl)-benzimidazoles

J. SAWLEWICZ, Z. SZNIGIR

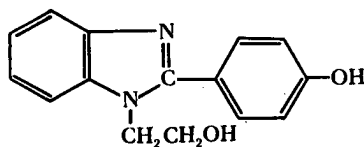
Katedra Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej, Gdańsk

Stwierdzono, że podczas bezpośredniego działania tlenku etylenu na 2-(*o,m,p*-hydroksyfenylo)-benzimidazole w stosunku 1:1, w obecności pirydyny jako katalizatora, reakcja zachodzi z wodorem grupy hydroksylowej, a nie z wodorem iminowym w położeniu 1, np.:



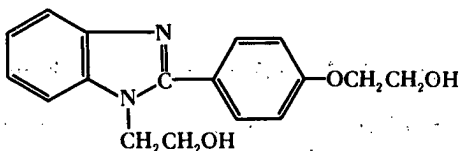
I

Ten przebieg reakcji udowodniono na drodze syntezy. Mianowicie, z N-(β -hydroksyetylo)-*o*-fenylenodwuaminy i odpowiednich hydroksyaldehydów otrzymano 1-(β -hydroksyetylo)-(2-)*o,m,p*-hydroksyfenylo)-benzimidazole (II), które różniły się właściwościami fizycznymi i chemicznymi od związków zsyntezowanych wyżej, np.:



II

Przez bezpośrednie działanie tlenku etylenu na 2-(*p*-hydroksyfenylo)-benzimidazol w stosunku 2:1, wprowadzono grupy β -hydroksyetylowe w miejsce wodoru w grupie hydroksylowej i w położenie 1.



III

Identyczny związek (III) otrzymano podczas działania tlenku etylenu na 1-(β -hydroksyetylo)-(2-)(*p*-hydroksyfenylo)-benzimidazol (II).

We wszystkich zsyntezowanych związkach stwierdzono obecność grup hydroksylowych przez acetylowanie.

ChO-151

O nowych metodach nitrowania dwumetyloaniliny

New Methods of Dimethylaniline Nitration

A. SEMEŃCZUK

Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono, że dwumetyloanilina nitruje się łatwo samym kwasem azotowym na 2,4,6-trójnitrofenylometylonitroaminę. Szczególnie dobre wyniki otrzymuje się, jeżeli reakcję prowadzić w środowisku rozpuszczalników obojętnych stosując dymiący kwas azotowy. Powyższa metoda odznacza się dobrą wydajnością i dużą czystością otrzymywanego produktu.

Wyjaśniono ponadto, że nitrowanie dwumetyloaniliny mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego lub kwasu octowego prowadzi również do 2,4,6-trójnitrofenylometylonitroaminy.

ChO-152

O produktach samoutlenienia składników żywicy z *Picea excelsa* L.

The Autoxidation Products of Resin Components from *Picea excelsa* L.

B. SIŁA

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Do badań wzięto suchą żywicę zeskrobaną z drzew świerka (*Picea excelsa* L.) rosnącego w Polsce. Przeprowadzona analiza wykazała następujący skład:

1) kalafonii	33,25%
2) składników lotnych z parą wodną	4,65%
3) zanieczyszczeń	13,20%
4) wody	3,50%
5) produktów samoutlenienia	43,25%
6) substancji redukujących odczynnik Fehlinga	1,85%
7) substancji adsorbowanych przez proszek skórzany	0,25%

W badaniach zajęto się przede wszystkim kwaśnymi produktami samoutlenienia żywicy. Suchą żywicę rozdzielono metodą Wasieczkina na produkty utlenione i nieutlenione.

Stałe produkty samoutlenienia przeprowadzono w sole sodowe, a następnie w sole barowe. Z soli barowych otrzymano trzy grupy produktów kwaśnych o temperaturach topnienia:

- I. 96—101°C (10%)
- II. 109—111°C (19%)
- III. 201—204°C (19%)

Poza wymienionymi produktami otrzymano bezbarwny krystaliczny kwas o wzorze sumarycznym $C_{19}H_{20}O_7$ i t. top. $207-207,5^{\circ}C$, nie opisany dotychczas w literaturze. [Siła Br., *Roczn. Chem.*, 32, 1405 (1958)].

ChO-153

Otrzymywanie N_1 -amidyno- N_2 -(β -naftylo)-mocznika i jego reakcje z aminami

On Preparation of N_1 -(β -Naphthyl)- N_2 -amidinourea and its Reactions with Amines

B. SERAFINOWA, J. ŻYŁOWSKI
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Leków Instytutu Gruźlicy, Warszawa

Chlorowodorek N_1 -amidyno- N_2 -(β -naftylo)-mocznika otrzymano przez hydrolizę chlorowodoru β -naftylobiguanidu ogrzewając go z rozcieńczonym kwasem solnym. Powstały związek poddawano reakcji z następującymi aminami: aniliną, n-butyloaminą, cykloheksyloaminą, piperydyną i 2-aminopirydyną i otrzymano odpowiednie N_1 -naftylo- N_2 -pochodne mocznika.

ChO-154

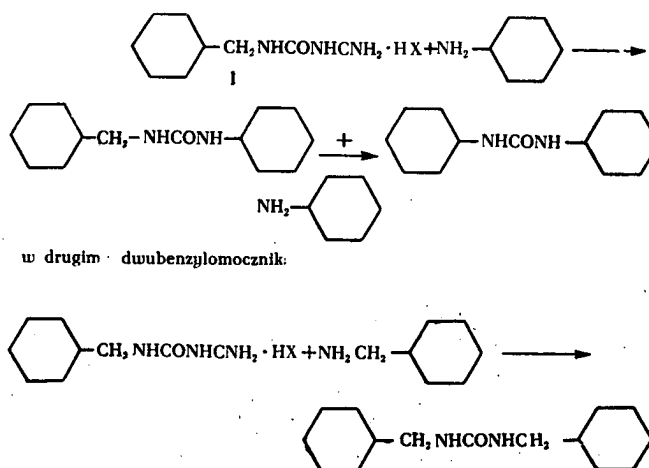
Otrzymywanie i reakcje benzyloamidynomocznika

On Preparation and Reactions of N_1 -Benzyl- N_2 -amidinourea

B. SERAFINOWA, M. ZARUKIEWICZ
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Leków Instytutu Gruźlicy, Warszawa

Drogą hydrolizy benzylobiguanidu kwasem solnym otrzymano N_1 -benzylo- N_2 -amidynomocznik (I) z wydajnością ok. 20%.

Zbadano reakcje (I) z aniliną i benzyloaminą i otrzymano w pierwszym przypadku benzylofenylomocznik i dwufenylomocznik:



Przykład ten wskazuje, że 1) alifatyczny biguanid ulega przemianie na amidynomocznik analogicznie jak biguanidy aromatyczne, 2) otrzymana alifatyczna pochodna amidynomocznika reaguje z aminami w sposób podobny jak zbadane poprzednio aryloamidynomoczniki.

ChO-155

Pochodne kwasu fenyloborowego i ich własności farmakodynamiczne

On Some Phenylboronic Acid Derivatives and Pharmacological Properties Thereof

B. SERAFINOWA, M. MAKOSZA, K. JAKIMOWSKA
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Leków Instytutu Leków, Warszawa

Otrzymano szereg pochodnych kwasu fenyloborowego zawierających jako podstawniki grupy: metylowe, karboksylowe, nitrowe, karbonylowe, aninowe i ich pochodne i zbadano ich aktywność przeciw prątkom gruźlicy i innym drobnoustrojom oraz własności farmakodynamiczne.

ChO-156

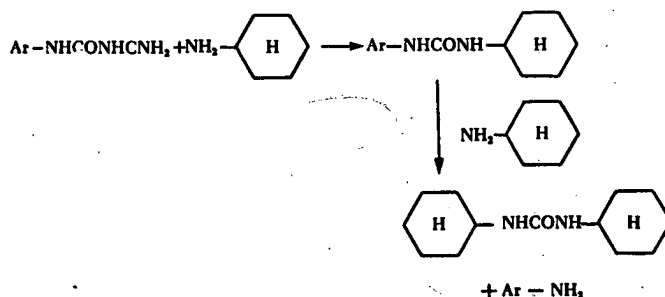
Reakcje aryloamidynomoczników z niektórymi aminami alifatycznymi

On Reactions of Some Amidinoureas with Aliphatic Amines

B. SERAFINOWA, G. CHĄDZYŃSKI
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa
Zakład Syntezy Leków Instytutu Gruźlicy, Warszawa

Zbadano reakcję N_1 -fenylo- N_2 -amidynomocznika (I) i N_1 -(p-nitrofenylo)- N_2 -amidynomocznika (II) z cykloheksylo-aminą i *n*-butyloaminą.

W reakcji z cykloheksyloaminą otrzymano w I stadium odpowiedni arylocykloheksylomocznik, w drugim dwucykloheksylomocznik.



W reakcji z *n*-butyloaminą uzyskano jedynie N₁-fenylo-N₂-butylomocznik; również próby z (II) nie dały wyniku; reakcja (II) z *n*-butyloaminą pod ciśnieniem doprowadziła do otrzymania związku o t. t. 147—149°, którego własności wskazują, że jest to prawdopodobnie N₁-(*p*-nitrofenylo)-N₂-butylomocznik.

ChO-157

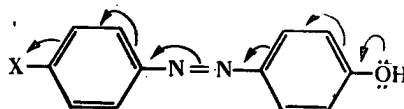
O wpływie podstawników elektronoakceptorowych na widma absorpcji barwników azotowych pochodnych 4-hydroksy- i 4-acetoksyazobenzenu

The Influence of the Electrone Attracting Groups on the Spectra of Azo Dyes Deriving from 4-Hydroxy- and 4-Acetoxyazobenzene

L. SKULSKI, T. URBĄŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

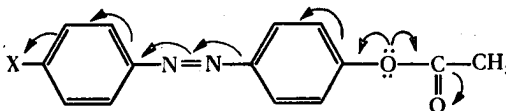
Acetylowanie barwników azowych pochodnych 4-hydroksyazobenzenu typu:



I

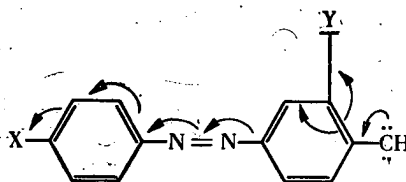
gdzie X=H, CHO, NO₂, CH=CHNO₂,

powoduje hypsochromowe przesunięcie pasma K w widmach absorpcji tych barwników w nadfiolecie. Oddziaływanie grupy suksochromowej OH na układ chromoforowy azobenzenu ulega osłabieniu, gdyż wolne pary elektronowe atomu tlenu są jakby „wspólną własnością” dwóch układów sprzężonych:



II

W cząsteczkach barwników azowych typu (III):

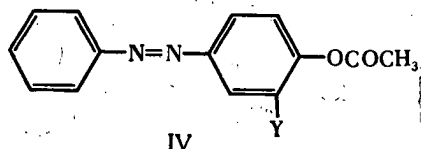


III

gdzie X=H, CHO, NO₂, CH=CHNO₂; Y=CHO, COOH, NO₂,

wolne pary elektronowe atomu tlenu są prawdopodobnie również „wspólną własnością” dwóch układów sprzężonych, co osłabia ich oddziaływanie na układ chromoforowy azobenzenu i powoduje hcypsochromowe przesunięcie pasma K. Obecność krótszego układu sprzężonego jest prawdopodobnie powodem pojawienia się nowego pasma (pasma K') w obszarze około 260 mμ. Pasma to jest nieobecne w widmach barwników typu (I).

Podstawniki elektronoakceptorowe w cząsteczkach barwników typu (IV);



gdzie Y=COOH, COOCH₃, COCH₃,

prawdopodobnie całkowicie paraliżują oddziaływanie słabego auksochromu OCOH₃ na układ chromoforowy azobenzenu.

ChO-158

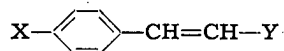
O widmach absorpcji ω-nitrostyrenu i jego pochodnych podstawionych w pozycji para

On Absorption Spectra of ω-Nitrostyrene and its para-Substituted Derivatives

L. SKULSKI, T. URBAŃSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Jak wiadomo, widma absorpcji w nadfiolecie pochodnych benzenu powstają prawdopodobnie przez batochromowe przesunięcie odpowiednich pasm w widmie niepodstawionego benzenu. Stwierdziliśmy, że w widmach szeregu związków typu:



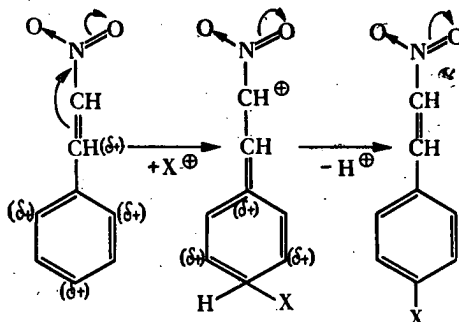
X = H oraz podstawniki obu typów,

Y = podstawniki elektronoakceptorowe: NO₂, COOH itp.,

występuje, podobnie jak w szeregu p-dwupodstawionych pochodnych benzenu (Kulmer, Doub i Vandelbelt), następująca prawidłowość: ze wzrostem (λ_1) maks. rośnie stosunek (λ_1/λ_2) maks., a maleje stosunek (ϵ_2/ϵ_1) maks. (gdzie wielkości λ_1 ϵ_1 odnoszą się do pierwszego głównego pasma, wielkości λ_2 ϵ_2 — do drugiego głównego pasma w widmach tych związków), co wskazuje że pasma w widmach związków z grupą winylenową są prawdopodobnie również pochodzenia benzenowego. Grupa winylenowa, przedłużając układ chromoforowy, powoduje jedynie efekty bathyperchromowy, niezależnie od użytego rozpuszczalnika.

Przeprowadzone przez nas obliczenia wskazują, że podstawniki typu —CH=CHY (Y=podstawniki elektronoakceptorowe; NO₂ COOH itp.) zachowują się w widmach podstawionych nimi związków jak typowe podstawniki elektronoakceptorowe (antyauksochromy). Znany efekt kierowania nowych podstawników w pozycje orto i para przez podstawniki tego typu polega, naszym zdaniem, na przewadze efektów dynamicznych nad statycznymi w reakcjach chemicznych tych związków. Ru-

chliwa para elektronów π grupy winylenowej bierze udział w stabilizacji kompleksu przejściowego, wbrew przyciągającym elektrony efektowi grupy Y w pozycji ω :



ChO-159

Próby syntezy fosforanów czteroalkilowych i czteroarylowych

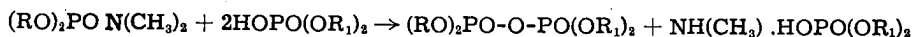
Experiments on the Synthesis of Tetraalkyl- and Tetraarylphosphates

Z. SKROWACZEWSKA, J. BARYCKI

I Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Wrocław

Badania nad działaniem kwasów nieorganicznych i organicznych na N-dwumetyloamidoestry kwasu fosforowego rozszerzyliśmy na dwuestry kwasu fosforowego, które są silniejszymi kwasami niż kwas fosforowy.

Reakcje przebiegały zgodnie z przewidywaniem: pod wpływem kwaśnych estrów zachodziło odszczepienie grupy dwumetyloamidowej i powstawał pyrofosforan oraz sól dwumetyloaminy i kwaśnego estru w myśl schematu:



Produkty reakcji tworzyły oleistą mieszaninę rozpuszczalną w całości w rozpuszczalnikach i nie udało się ich rozdzielić bez uniknięcia rozkładu.

Niewielkie ilości pyrofosforanu wydzielano w toku destylacji wysokopróżniowej, a pomiar ciężaru cząsteczkowego i współczynnika załamania światła potwierdził jego budowę.

ChO-160

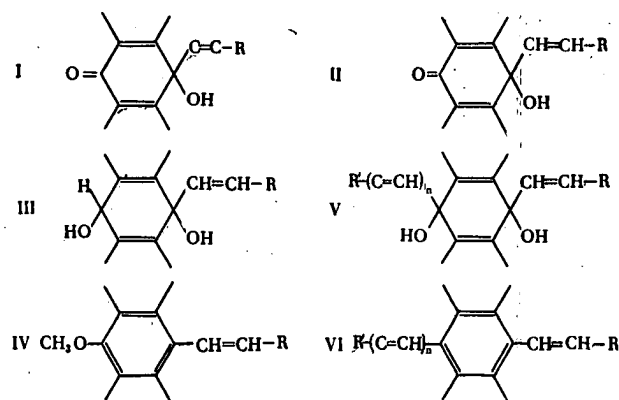
Otrzymywanie i niektóre własności chemiczne 9-alkenyl-9-hydroksy-antronów

Preparation and Some Chemical Properties of 9-Alkenyl-9-hydroxyanthrones

R. SKOWROŃSKI, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT, A. WILLEMART

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paryż

Redukcja katalityczna alkin-9-hydroksy-9-antronów (I), w obecności palladu i chinoliny, stanowi dogodną metodę otrzymywania odpowiednich pochodnych etylenowych (II).



Przez działanie podwójnego wodorku litu i glinu na alkeno-9-hydrokso-9-antrony można otrzymać dwuchinołe drugo-, trzeciorzędowe (III). Ich etery metylowe odszczepiają w kwaśnym środowisku cząsteczkę metanolu, przechodząc w alkeno-9-metokso-10-antraceny (IV). Dwuchinołe trzeciorzędowe (V), (gdzie $n = I$) można otrzymać przez kondensację wolnych acetylenów z wyżej podanymi antro-nami (II), w obecności suchego sproszkowanego ługu potasowego w bezwodnym tetrahydrofuranie.

W przypadku samego acetyleny (gdzie $R = H$, $n = I$) dwuchinołe (V) mogą reagować z bromo-I-acetylenami (reakcja Chodkiewicza), dając dwuchinołe dwuacetylenowe typu (V) (gdzie $n = 2$).

Redukcja wszystkich dwuchinołi typu (V) chlorkiem cynawym w kwaśnym środowisku pozwala otrzymać odpowiednie dwupodstawione połączenia aromatyczne.

ChO-161

Studia nad chemią i strukturą aspidosperminy

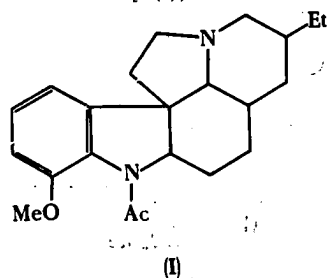
Studies on the Chemistry and Structure of Aspidospermine

G. F. SMITH, J. T. WRÓBEL

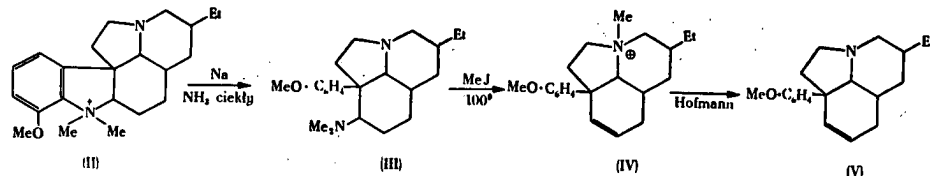
Wydział Chemiczny Uniwersytetu, Manchester

Aspidospermina wyodrębniona poprzednio z drzew *Aspidosperma quebracho blanco*, *Vallesia glabra* i *Vallesia dichotoma*, została orzymana obecnie z drzewa *Aspidosperma quebracho palarosa*, z wydajnością 0,2%.

W wyniku wcześniejszych badań (B. Witkop, Evert, Openshaw i Smith) dla alkaloidu tego zaproponowano budowę (I);

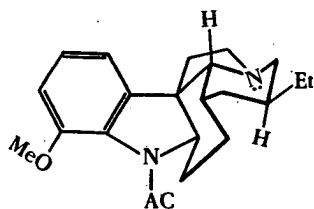


Przeprowadzono badania nad odbudową aspidosperminy wokół azotu $N_{(a)}$. Monometylojodek $N_{(a)}$ -metylo-deacetyloaspidosperminy (II) poddano redukcji Emde'go i otrzymano zasadę $C_{22}H_{34}ON_2$ (III). (III) poddana pyrolitycznemu rozkładowi w środowisku MeJ, dała jodek czwartorzędowy (IV), który odbudowano metodą Hofmanna do zasady $C_{20}H_{27}ON$ (V):



Odwodorowanie zasady (III) dało niepodstawiony indol. Wykazano na drodze chemicznej, że aspidospermina nie zawiera grupy $>N-CH_3$, w związku z czym występujące w widmie podczerwonym aspidosperminy pasmo 1780 cm^{-1} przypisano układowi $H-C \equiv N$.

Biorąc pod uwagę przytoczone wyżej rezultaty, wyniki analizy rentgenograficznej przeprowadzonej przez Nyburga i Millsa oraz fakt, że aspidospermina nie podlega czwartorzędowaniu w temp. pokojowej zaproponowano przestrzenny wzór budowy aspidosperminy (VI):



ChO-162

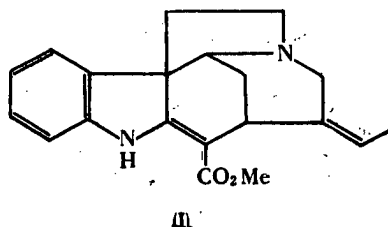
Alkaloidy rodzaju akuamma. Chemia i struktura akuammicyny

Alkaloids of Genus Akuamma. Chemistry and Structure of Akuammicine

G. F. SMITH, J. T. WRÓBEL

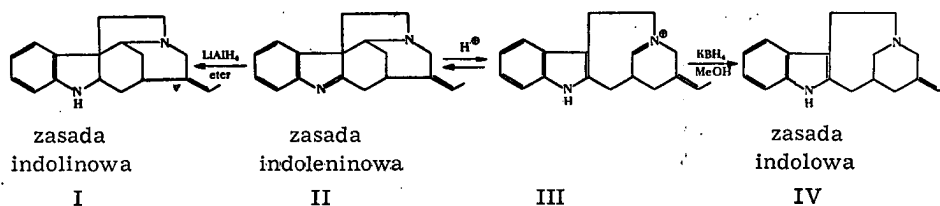
Wydział Chemiczny Uniwersytetu, Manchester

Robinson i współpracownicy na podstawie wstępnych prób i badania widm zaproponowali dla akuammicyny budowę (I)



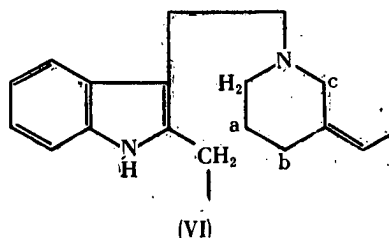
Między innymi stwierdzili oni, że (I) w wyniku hydrolizy przechodzi z wydajnością 4% w zasadę indoleninową $C_{18}H_{20}N_2$. Przeprowadziliśmy hydrolizę (I), uzyskując zasadę indoleninową z wydajnością 96%. Jej redukcja $LiAlH_4$ w eterze oraz katalityczna w dioksanie dała zasadę indolinową, zaś KBH_4 w metanolu jak również katalityczna w etanolu zasadę indolową.

Otrzymane wyniki można wytłomaczyć posługując się proponowanym wzorem (I):



Wykazaliśmy, że wiązanie podwójne grupy etyldenowej nie bierze udziału w przegrupowaniu (II) \rightarrow (IV).

Destylacja zasady indolowej znad pyłu cynkowego dała 3-etylopirydynę oraz 2-metylo-3-etylo-indol, co pozwala na określenie częściowej struktury (VI) dla zasady indolowej.



Obecność grupy etyldenowej potwierdziliśmy przez ozonolizę.

ChO-163

O pewnej nowej reakcji zamknięcia pierścienia chromanu

On the New Reaction of Chromone Ring Closure

S. SMOLIŃSKI

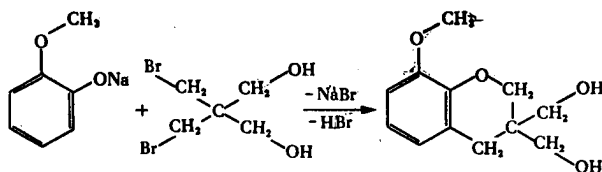
Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Ogrzewając dwubromohydrynę pentaerytrytu z zawiesiną gwajakolanu sodu w toluenie otrzymałem produkt, który destyluje w temp. $200^{\circ}/0,15$ mm Hg. Po skrzepnięciu oczyściłem związek z żółtawego zabarwienia chromatograficznie. Bezbarwne tabletki (alkohol), p. t. 140° , wydajność 40%.

Ten sam produkt otrzymałem działaniem trójbromohydryny pentaerytrytu na gwajakolan sodu. Wydajność 45%.

Związek rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych z wyjątkiem ligroiny. Nie rozpuszcza się w wodorotlenku sodu. Nie zawiera bromu, posiada natomiast dwie grupy alkoholowe. Jego dwu-3,5-dwunitrobenzoesan topi się w t. 230° , żółtawe igły (alkohol). Stwierdziłem obecność układu aromatycznego. Ciężar czą-

steczkowy wg Rasta 212,1. Wyniki powyższe oraz wyniki analizy elementarnej skłoniły mnie do przyjęcia poniższego schematu reakcji:



i przypisania związkowi budowy 3-dwuhydroksymetylo-8-metoksychromanu. Ciężar cząsteczkowy 224,248 ($C_{12}H_{16}O_4$).

Dowodzą tego pomiary widm absorpcyjnych w podczerwieni i ultrafiolecie (dr E. Knobloch, Praga).

ChO-164

Próby selektywnego odszczepienia grup o-acetylowych w o-n-acetylowych pochodnych azotowych glikozydów

Experiments on the Selective Cleavage of o-Acetyl Groups in o-,N-Acetyl Derivatives of Nitrogen Glycosides

J. SOKOŁOWSKI

Katedra Chemii Organicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

N-acetylo-N-[cztero-O-acetylo-D-glikopiranozylo]-p-aminoazobenzen poddawano aminolizie za pomocą amoniaku oraz niektórych amin alifatycznych i aromatycznych. Reakcję prowadzono w bezwodnym metanolu, zmieniając czas trwania i temperaturę procesu oraz stężenie użytej zasady. Produkty reakcji poddawano destylacji próżniowej celem usunięcia metanolu, aminy i powstałego amidu. Skład jakościowy i ilościowy pomarańczowej, szklistej suchej pozostałości badano chromatograficznie na bibule lub przez utlenianie nadjodanem sodu.

Uzyskane wyniki wskazują na selektywny przebieg reakcji, chociaż we wszystkich przypadkach wykryto w produktach odacetylowania obecność co najmniej niewielkich ilości N-glikozydu obok N-acetylo-N-glikozydu.

Stwierdzono niejednakową przydatność użytych amin do selektywnego rozszczepienia układów estrowych bez naruszenia grupy N-acetylowej. Najlepsze wyniki uzyskano z dwumetyloaminą, piperidyną i cykloheksyloaminą, gorsze z amoniakiem, negatywne z aniliną.

ChO-165

Analiza konformacyjna cukrów w bezwodnym metanolu

Conformation Analysis of Sugars in Anhydrous Methanol

J. SOKOŁOWSKI

Katedra Chemii Organicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

Reeves [Am. Soc. 1499 (1950)] w cyklu swych prac określił konformację niektórych cukrów prostych w oparciu o pomiary polarymetryczne i konduktometryczne ich wodnych roztworów zawierających wodorotlenek aminomiedziowy.

W związku z prowadzonymi w tutejszej Katedrze badaniami budowy azotowych glikozydów wyłoniła się potrzeba przystosowania tych metod do środowiska niewodnego.

Przeprowadzono próby zastosowania roztworu suchego amoniaku w bezwodnym metanolu z dodatkiem tlenu miedzi jako środowiska pomiarowego. Wykonano pomiary dla α -metylo-D-glikopiranozydu, α -metylo-[4,6-O-benzylideno]-D-glikopiranozydu, D-galaktozanu (1,5) β (1,6) oraz N-acetylo-N-D-glikopiranozylo-p-aminoazobenzenu.

W pomiarach polarymetrycznych posługiwano się polarymetrem kołowym trójpółowym Zeissa, o dokładności odczytu $\pm 0,1^\circ$ oraz światłem monochromatycznym o długości fali ~ 436 m μ . Do pomiarów konduktometrycznych użyto zestawu, składającego się z: 1) generatora R.C. jako źródła prądu zmiennego pracującego przy częstotliwości 10 kc. 2) woltomierza lampowego jako przyrządu zerowego 3) opornicy dekadowej oraz 4) szczelnie zamykanego naczynka konduktometrycznego z elektrodami platynowymi.

Skontrolowano poprawność działania aparatury, powtarzając pomiary według Reevesa dla roztworów wodnych wyżej wymienionych związków.

Pozytywne wyniki uzyskane w pomiarach polarymetrycznych i konduktometrycznych również dla roztworów metanolowych, pozwalają wnioskować o możliwości rozszerzenia tego typu badań na substancje trudno rozpuszczalne w wodzie bądź ulegające łatwo hydrolizie wobec amoniaku a dobrze rozpuszczalne w bezwodnym metanolu.

ChO-166

Badanie szybkości powstania azotowych glikozydów z drugorzędowych amin aromatycznych

Formation of Nitrogen Glycosides from Secondary Aromatic Amines. Studies on the Reaction Rate

J. SOKOŁOWSKI, S. KOLKA

Katedra Chemii Organicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

Zbadano względne szybkości powstawania N-glikozydów z D-glikozy i estru metylowego kwasu N-metylo p-aminobenzoowego, N-metyloaniliny, N-metylo p-toluidyny oraz N-metylo p-anizydyny.

W tym celu ogrzewano na łaźni wodnej równoważne ilości po 0,001 mola cukru i aniny w metanolu odpowiednio w ciągu: jednej, dwóch, trzech, czterech, pięciu, sześciu, ośmiu oraz dwunastu godzin. Otrzymany roztwór poddawano destylacji próżniowej celem usunięcia metanolu i wody, a aninę ługowano bezwodnym eterem. Eter oraz resztki wody usuwano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Z ubytku wagi mieszaniny wnioskowano o ilości aniny, która uległa reakcji.

Wyniki pomiarów wskazują na to, że szybkości powstawania N-glikozydów zależą od zasadowości amin, rosnąc wraz ze wzrostem charakteru nukleofilnego atomu azotu grupy aminowej. Słabozasadowy ester kwasu N-metylo p-aminobenzoowego nie reaguje z cukrem nawet w ciągu dwunastogodzinnego ogrzewania substratów.

Chlorek amonu działa w opisanych reakcjach jako katalizator.

Wyniki przeprowadzonych prób pozwalają przyjąć hipotezę o nukleofilnym przebiegu reakcji podstawienia w cząsteczce D-glikozy.

ChO-167.

O niektórych reakcjach tlenku trojfenylofosfiny

Some Reactions of Triphenyl Phosphine Oxide

A. STACHLEWSKA-WRÓBŁOWA, K. OKOŃ

Wojskowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego, Warszawa

Otrzymano nie notowane w literaturze połączenia pięcio- i sześciornitrowe tlenku trójfenylofosfiny oraz jego pochodnych.

Stwierdzono na przykład, że w przypadku tlenku 4, 4', 4''-trójchlorotrójfenylofosfiny wprowadzenie grup nitrowych powoduje w reakcjach hydrolizy łatwość zrywania wiąz P—C. Stwierdzono również, że grupa P→O dezaktywuje nie tylko wodory pierścienia, ale i podstawniki.

ChO-168

Badania nad stereomerycznymi amino-3-bornanami

Investigations upon the Stereomeric Bornan-3-amines

J. SUSZKO, W. ANTKÓWIAK

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

W badaniach naszych podjęliśmy próby utorowania drogi do nieznananych stereomerycznych aminobornanów odpowiadających epiborneolowi i epiizoborneolowi.

Przebadaliśmy możliwość otrzymania amin za pośrednictwem kwasów karboksylowych, z których jeden opisany jest w literaturze. Drugi diastereomeryczny kwas udało się nam otrzymać z mieszaniny kwasów, która powstaje m.in. przez ogrzewanie znanego kwasu bornano-3-karboksylowego w środowisku kwaśnym lub obojętnym. Stosując metodę odbudowy K. F. Schmidta do obu kwasów, otrzymaliśmy dwie diastereometryczne aminy o własnościach:

- | | | |
|---------------------------------|------------|----------------------------|
| 1) kwaśny siarczan temp. rozkł. | 239°C | $[\alpha]_D = -21,5^\circ$ |
| bromowodorek „ „ | 309°C | $[\alpha]_D = -29,4^\circ$ |
| 2) obojętny siarczan temp. roz. | 308°C | $[\alpha]_D = -6,0^\circ$ |
| bromowodorek „ „ | pow. 365°C | $[\alpha]_D = -4,34^\circ$ |

W celu uzyskania danych określających konfigurację otrzymanych połączeń przeprowadziliśmy redukcję kwaśną i alkaliczną oksymu epikamfory do odpowiednich amin. Otrzymane wyniki interpretowaliśmy wykorzystując spostrzeżenia G. Vavona i A. Skity dotyczące zależności przestrzennego przebiegu redukcji od środowiska. Na tej podstawie przypisaliśmy aminie w poz. 1) konfigurację *exo* (*cis*), natomiast aminie wymienionej w poz. 2) konfigurację *endo* (*trans*).

W badaniach nad reaktywnością amino-3-bornanów stwierdziliśmy, że przez działanie kwasem azotawym z obu tych połączeń powstaje zawsze wyłącznie epiizoborneol.

• ChO-169

Nowe sposoby wyodrębniania alkaloidów z nasion łubinowych

New Methods of Alkaloids Isolation from Lupin Seeds

J. SUSZKO, J. BARTZ, M. D. BRATEK, M. WIEWIÓROWSKI

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Dotychczasowe skomplikowane sposoby wyodrębniania wymienionych alkaloidów polegały na stosowaniu drastycznych warunków pracy prowadzących niekiedy do przekształceń alkaloidów macierzystych (artefakty), a z reguły pozwalały tylko na wydzielenie głównego alkaloidu danego gatunku łubinu.

Z tego względu opracowano dwa nowe sposoby izolacji, z których jeden stosujemy do preparowania znaczniejszych ilości określonych alkaloidów, drugi natomiast zapewnia taki przebieg procesu wyodrębniania, że niemal całość alkaloidów otrzymuje się w roztworze wodnym w postaci pierwotnych soli, a więc nadaje się szczególnie do precyzyjnej analizy naturalnej mieszaniny alkaloidowej danego gatunku łubinu.

W obu sposobach stosuje się chromatografię rozdzielczą na ziemi okrzemkowej lub proszku celulozowym.

Natomiast w drugim postępowaniu zasadniczą rolę odgrywają jonity.

ChO-170

Badania nad własnościami hydroksylupaniny

Studies on the Properties of Hydroxylupanine

J. SUSZKO, J. BARTZ, M. WIEWIÓROWSKI

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Hydroksylupanina należy do najmniej zbadanych alkaloidów grupy sparteiny. Wstępne badania nad warunkami hydrolizy jej ugrupowania laktamowego wykazały znaczne różnice w porównaniu z lupaniną. Szczegółowe badania kinetyczne precyzują przebieg hydrolizy hydroksylupaniny na kwas hydroksy-lupaninowy i laktamizację tegoż do alkaloidu, wskazując na wpływ grupy hydroksylowej na ustalenie się równowagi laktam — kwas.

Zbadano przebieg procesu dehydrogenacji i rehydrogenacji cząsteczki hydroksylupaniny oraz własności dehydrozasad.

ChO-171

O budowie i przemianach estru naftalilo-malonowego

The Structure and Conversions of the Naphthalyl Malonic Ester

J. SUSZKO, S. KINASTOWSKI

Zakład Syntezy Organicznej PAN, Pracownia nr 5, Poznań

Zaproponowaną poprzednio niesymetryczną strukturę estru naftalilo-malonowego (I) uzasadniamy nowymi wynikami:

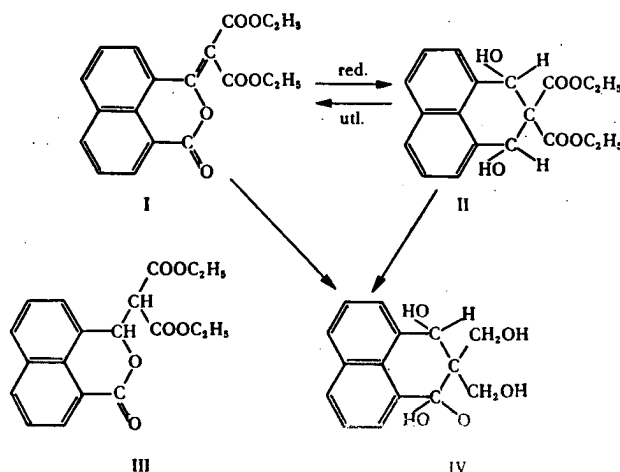
1) etylanem potasu zdołaliśmy badany związek rozszcześcić do estru 8-karboetoksy-1-naftoilo-malonowego o własnościach enolowych;

2) wychodząc z chloro-naftalidu wykonaliśmy przejrzystą syntezę estru naftalidylo-malonowego, czyli dwuhydro-naftalilo-malonowego (III) i stwierdziliśmy, że widma absorpcyjne związków (I i III) są wyraźnie do siebie podobne.

Z drugiej strony zauważyliśmy poważne anomalie. Podczas hydrogenacji katalitycznej układu symetrycznego (I) zachodzi widocznie przegrupowanie w układ symetryczny (II). Produkt redukcji może być przedstawiony tylko wzorem (II), gdyż zawiera 2 aktywne atomy wodoru, tworzy dwuacetylową pochodną, a po hydrolizie wykazuje obecność dwóch grup karboksylowych, ale brak wiązania laktonowego.

Gdy natomiast cykliczny ester (II) poddamy utlenieniu kwasem chromowym lub metodą Oppenauera, to wracamy do niesymetrycznego estru naftalilo-malonowego (I).

Należy jeszcze dodać, że zarówno ester niesymetryczny (I) jak i ester symetryczny (II) redukują się wodorkiem litowo-glinowym do tego samego tetrolu (IV).



Poza hipotezą przegrupowania nie widzimy innej możliwości wyjaśnienia obserwowanych zjawisk.

ChO-172

O budowie i właściwościach estru ftalilo-malonowego

The Structure and Properties of the Phthalyl Malonic Ester

J. SUSZKO, S. KINASTOWSKI

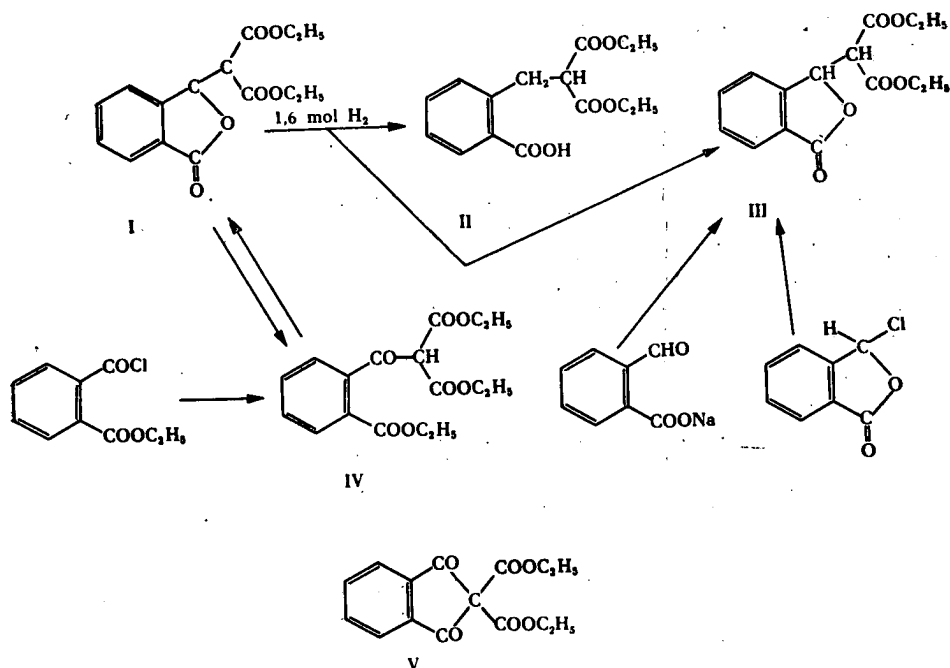
Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Dla estru ftalilomalonowego zaproponował J. Wislicenus wzór niesymetryczny (I); później J. Scheiber przeciwstawił mu wzór symetryczny (V) utrzymując, że redukcja estru wykonana przez J. Wislicenusa wskutek jednostronnej hydrolizy kształtuje się niesymetrycznie.

W naszych badaniach doszliśmy do następujących wyników:

Hydrogenacja katalityczna estru w absolutnym benzenie prowadzi do dwóch produktów (II i III). Strukturę związku (III) udowodniliśmy przejrzystymi syntezami. Oba zaś związki powstające podczas hydrogenacji z wykluczeniem hydrolizy nie mogłyby powstać z estru o budowie (V).

Ponadto udowodniliśmy niesymetryczną strukturę estru (I), przeprowadzając przejrzystą jego syntezę poprzez ester kwasu o-karboetoksy-benzoylo-malonowy (IV).



Sądzymy, że w świetle naszych badań upadają zastrzeżenia J. Scheibera.

ChO-173

Badania nad dekarboksylacją cynchoteiny i cynchotenidyny

Investigations on the Decarboxylation of Cinchotenine and Cinchotenidine

J. SUSZKO, A. LEMPKA

*Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza i Zakład Towaroznawstwa
Wyższej Szkoły Ekonomicznej, Poznań*

Cynchotenina i cynchotenidyna są aminokwasami powstającymi przez utlenienie odnośnych alkaloidów winylowych grupy chininy.

Reakcję dekarboksylacji tych aminokwasów uznaliśmy za zasługującą na przebadanie, gdyż powinna ona prowadzić do „rubanoli”, tj. (chinolino-4-chinuklidylo-8)-karbinoli, które otrzymał syntetycznie P. Rabe w 4 formach optycznie czynnych, przynależnych do 2 racematów.

Na zasadzie stereochemii klasycznej wnioskowaliśmy, że z aminokwasów wymienionych powstanie (+,+)-rubanol, odpowiadający cynchoninie, oraz (–,–)-rubanol, odpowiadający cynchonidynie. Do dekarboksylacji zastosowaliśmy reakcję Hunsdieckera, polegającą na traktowaniu bromem soli srebrnych.

Zgodnie z przewidywaniami, jakkolwiek ze słabą wydajnością (do 10%), uzyskaliśmy związek pozbawiony grupy karboksylowej, a zawierający brom. Winien to być 3-bromo-(+,+)-rubanol, z cynchoniny, oraz 3-bromo-(–,–)-rubanol z cynchonidyny. Związki te nie są antypodami, co jest zgodne z przewidywaniami.

Natomiast niespodziewany i zupełnie niezgodny z przewidywaniami był wynik podstawienia bromu wodorem. Stwierdziliśmy, że powstały 2 alkaloidy, nie zawierające bromu — jeden z nich prawoskrętny, drugi lewoskrętny, lecz o zasięgu niejednakowym, oraz wykazujące niejednakowe temperatury topnienia. Alkaloidy te nie mogą żadną miarą uchodzić za antypody i różnią się zdecydowanie od rubanoli syntetycznych.

Wynik naszych doświadczeń jest zatem sprzeczny z założeniami stereochemii klasycznej.

Uważamy jednak, że byłoby niestusne, na podstawie odosobnionego przypadku niezgodności doświadczenia z teorią — kwestionować zaraz podstawy naukowe tej teorii. Należy raczej przyjąć, że w toku reakcji Hunsdieckera zachodzi przegrupowanie intramolekularne ze zmianą szkieletu węglowego, na co wskazują również pewne sygnały literaturowe. Otrzymane alkaloidy należy zatem uznać za izomery strukturalne rubanoli.

ChO-174

Badania nad izomerią dwunafto- γ -pyranu

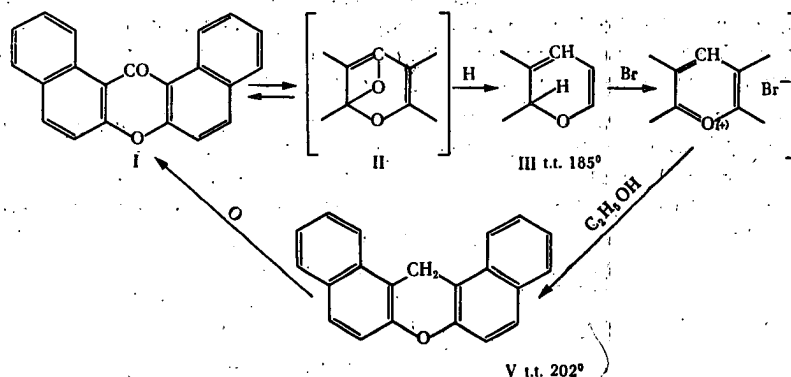
Investigations on the Isomerism of Dinaphtho- γ -pyran

J. SUSZKO, W. MITURA

Zakład Syntezy Organicznej PAN, Pracownia nr 5, Poznań

Według badań dawniejszych redukcja dwunafto- γ -pyronu (I) lub jego anilu jodowodorem nie prowadzi do dwunafto- γ -pyranu (V) o t. t. 202°, lecz do związku o t. t. 185°, któremu przypisano układ α -pyranu (III). Ze związku tego można

dojść do normalnego dwunafto- γ -pyranu o t. t. 202° tylko za pośrednictwem bromku dwunafto- γ -pyryliowego (IV).



Przebadanie tych zjawisk dało następujące wyniki:

- w toku bromowania związku t. t. 180° otrzymaliśmy normalny bromek dwunaftopyryliowy, w ługach zaś udało nam się odnaleźć dwunafto- γ -pyron o t. t. 194°;
- traktując związek t. t. 185° azotynem sodu uzyskaliśmy dwunafto- γ -pyranol oraz niewielką ilość dwunafto- γ -pyronu;
- po kilkakrotnej krystalizacji pikrynianu związku t. t. 185° wyodrębniliśmy frakcję, która po rozłożeniu dała normalny dwunafto- γ -pyran. Frakcje pikrynianu łatwiej rozpuszczalne zawierały pikrynian dwunafto- γ -pyronu;
- badania spektralne w ultrafiolecie wykazały, że związek t. t. 185° przejawia maksyma absorpcji charakterystyczne dla dwunafto- γ -pyronu oraz maksyma odpowiadające dwunafto- γ -pyranowi. Sztuczna mieszanka złożona z 70% dwunafto- γ -pyranu i z 30% dwunafto- γ -pyronu daje widmo, które pokrywa się praktycznie z krzywą rzekomego izomeru dwunafto- α -pyranu t. t. 185°.

ChO-175

Degradacja cynchoniny i cynchonidyny do stereomerycznych rubanoli

Degradation of Cinchonine and Cinchonidine into Stereoisomeric Rubanols

J. SUSZKO, A. SUSZKO

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Syntetycznymi modelami naturalnych alkaloidów kory chinowej są „rubanole”, tj. 8-chinuklidyl-4'-chinolilo-karbinole. Zawierają one w cząsteczce dwa asymetryczne atomy węgla C⁽⁸⁾ i C⁽⁹⁾, mogą zatem tworzyć cztery odmiany optycznie czynne. Antypody rubanoli o najwyższej skręcalności w lewo i w prawo mają przestrzennie odpowiadać cynchoninie i cynchonidynie.

Cynchonina i cynchonidyna nie są antypodami, gdyż zawierają podstawnik w położeniu 3. Stąd cynchonina skręca silniej w prawo, niż cynchonidyna w lewo. Różnice te powinny zniknąć z usunięciem podstawnika w położeniu 3. W następstwie tej zmiany cynchonina powinna przejść w (+,+)-rubanol, a z cynchonidyny analogiczną drogą winien utworzyć się (-,-)-rubanol. Mielibyśmy do czynienia z degradacją cynchoniny i cynchonidyny do odnośnych rubanoli.

Pierwszym krokiem w degradacji jest przejście z obu alkaloidów do aminokwasów, tj. do cynchoteniny i cynchotenidyny. Aminokwasy te w postaci acetylowanych estrów poddawaliśmy reakcji z bromkiem fenylo-magnezowym. Powstają diole, w których nowo utworzona grupa alkoholowa w łańcuchu bocznym ma charakter trzeciorzędowy i nietrudno odwadnia się do układu nienasyconego. Utlenienie tego nienasyconego związku do glikolu a następnie rozszczepienie czterooczanem ołowiu daje rubanol-9-on-3. W ostatecznej fazie należy w ketonie dokonać substytucji tlenu wodorem metodą Wolffa-Kiznera.

Zakończenie pracy zezwoli na porównanie rubanoli, wywodzących się z alkaloidów naturalnych, z rubanolami syntetycznymi i na ustalenie, czy są one identyczne, czy też wykazują różnice.

ChO-176

Badania nad pochodnymi 2,6 -lutydyny

Investigation on the 2,6-Lutidine Derivates

J. SUSZKO, M. SZAFRAN

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

W poszukiwaniu za pochodnymi 2,6-lutydyny, zawierającymi podstawniki w położeniu 4 i nadającymi się do dalszych syntez, poczyniliśmy szereg nowych spostrzeżeń, które zestawiamy poniżej. Spostrzeżenia te odnoszą się wyłącznie do pochodnych 2,6-lutydyny w zakresie reakcji redukcji, substytucji oraz utleniania.

a) Reakcje redukcji — wykonano je z 4-nitro-pochodnymi 2,6-lutydyny. Redukcje przeprowadzano siarkowodorem w amoniaku, chlorkiem cynowym w kwasie solnym oraz cyną i kwasem solnym. Redukcja grupy nitrowej 4-nitro-2,6-lutydyny zachodzi znacznie łatwiej niż odnośnej N-tleno pochodnej.

b) Reakcje substytucji. Przeprowadzono reakcje Sandmeyera na 4-amino-2,6-lutydynie i N-tleno-4-amino-2,6-lutydynie. Podstawiono grupę nitrową w wymienionych związkach bromem i chlorem w reakcji z bromkiem i chlorkiem acetylu.

c) Reakcje utleniania. Nadmanganian potasu jest selektywnym utleniaczem. N-tleno-2,6-lutydynę utlenia do kwasu N-tleno-6-metylopikolinowego, a N-tleno-4-bromo-2,6-lutydynę i N-tleno-4-nitro-2,6-lutydynę odpowiednio do kwasów N-tleno-4-bromo-6-metylo-pikolinowego i N-tleno-4-nitro-6-metylo-pikolinowego.

ChO-177

Badania nad układem lupanina \rightleftharpoons kwas lupaninowy

Studies on the System: Lupanine \rightleftharpoons Lupanic Acid

J. SUSZKO, M. WIEWIÓROWSKI, W. MEISSNER

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Lupanina w kwaśnych wodnych roztworach ulega bardzo łatwo hydrolizie, w efekcie której otrzymuje się sole kwasu lupaninowego. Dotychczasowe przekonanie o trudnej hydrolizie lupaniny mogło wynikać z wielkiej łatwości przebiegu odwrotnej reakcji laktamizacji zachodzącej w roztworach wodnych. Przeprowadzone badania kinetyczne nad układem lupanina \rightleftharpoons kwas lupaninowy wykazały, że stan równowagi tej reakcji zależny jest od stężenia kwasu solnego, a nie od stosunku stężeń kwasu solnego i alkaloidu. Obliczona na podstawie krzywych szybkości reakcji rzędowość reakcji hydrolizy i laktamizacji (około 0,6) potwierdziła skomplikowany mechanizm ustalania się stanu równowagi. Maksimum wydajności kwasu lupaninowego (88%) osiąga się w około 5 n kwasie solnym. Hydroliza lupaniny nie zachodzi w roztworach ługów oraz w bardzo stężonych roztworach kwasów (10 n HCl, 20 n H₂SO₄). W środowiskach tych nie ma też miejsca odwrotnej reakcji laktamizacji. Optymalnym środowiskiem dla laktamizacji kwasu lupaninowego jest roztwór obojętny.

Wykonane porównawcze badania nad hydrolizą i laktamizacją izomerów lupaniny pozwalają przypuszczać, że łatwość hydrolizy u tych alkaloidów zależy nie tylko od zawady przestrzennej, ale i od konfiguracji węgla metalinowego w stosunku do wolnej dwójki elektronowej azotu laktamowego.

ChO-178

Badania nad rozszczepianiem układu chinuklidyny w dezoksyzasadach grupy chininy

Studies on Fission of Quinuclidine System in Deoxybases of the Quinine Group

J. SUSZKO, H. ZIELIŃSKI

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Interpretację reakcji zwanej przegrupowaniem Pasteura, w wyniku której powstają tzw. toksyny chinowe, podał P. Rabe, formułując ją ogólnie jako przegrupowanie 1,2-hydraminy [P. Rabe, *Ber.*, 43, 3308 (1910); 45, (1912)]. Podobne przeobrażenia zachodzą w wyniku przegrupowania Clausa [A. Claus, *Ann.*, 269, 232 (1892); P. Rabe, *Ann.*, 365, 366 (1909)], a w pewnym stopniu też podczas przekształcania alkaloidów w hetero-alkaloidy [Suszko i Tomanek, *Rec.* 52, 18 (1933)].

Wysunęliśmy więc hipotezę, że przyczyną reakcji pasteurowskiej jest raczej nietrwałość wiązania N⁽¹⁾ — C⁽⁶⁾ niż układ 1,2-hydraminowy. Dla sprawdzenia tej hipotezy wytworzono metylojodki obu diastereomerycznych dezoksyzasad, które

nie odpowiadają układowi 1,2-hydraminy, a mianowicie: a) metylojodek dezoksydwuhydrochininy t. t. 115—117°, $[\alpha]_D^{20} = -8^\circ$; b) metylojodek dezoksydwuhydrochininy t. t. 159—161°, $[\alpha]_D^{20} = +93^\circ$. Oba te związki rozłożono przez gotowanie z ługiem, a do nowej zasady przyłączono powtórnie jodek metylu. W obu przypadkach powstał ten sam metylojodek 1-metylo-3-etylo- Δ^8 -rubatoksenu, t. t. 229—230°, $[\alpha]_D^{20} = -28^\circ$.

W drugiej serii doświadczeń obie diastereomeryczne dezoksy-zasady przeprowadzono przez stopienie kwaśnych winianów w zasady drugorzędowe, na które działało potem dwukrotnie jodkiem metylu. W obu przypadkach otrzymano krystaliczne metylojodki, identyczne między sobą, t. t. 227—228, $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ i identyczne z końcowym metylojodkiem pierwszej serii doświadczeń.

Wyniki te dowodzą, że mimo braku układu 1,2-hydraminowego układ chinuklidyny dezoksy-zasad pęka w tym samym miejscu, co w przegrupowaniu pasteurowskim, tj. ulega zerwaniu wiązanie $N^{(1)} - C^{(6)}$.

ChO-179

Badania nad pochodnymi dekalenu

Researches on the Dekalene Derivatives

J. SUSZKO, J. ZARNOWSKI

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań

Zamierzając przystąpić do przestudiowania pewnych zagadnień przestrzennych układu dekalenu wykonaliśmy badania syntetyczne.

Materiał wyjściowy stanowiły 2,6- oraz 2,7-dwuhydroksynaftaleny. Hydrogenacja tych związków za pomocą sodu i alkoholu zawiodła. Skuteczna okazała się hydrogenacja katalityczna pod znacznym ciśnieniem z zastosowaniem niklu Raneya W-7. Produktem reakcji był olej przejawiający własności alkoholu.

Produkty redukcji utleniliśmy do 2,6 i 2,7 dekalenodionów, które zachowywały się jak połączenia chemiczne a nawet konfiguracyjnie jednolite:

a) Dekaleno-2,6-dion, t. t. 63—64°; dwuoksym t. t. 219—221°.

b) Dekaleno-2,7-dion, t. t. 65—66°; dwuoksym t. t. 183—184°.

Przypuszczamy, że są to dwuketony o konfiguracji *trans*.

Dwuketony poddaliśmy redukcji do alkoholi:

a) hydrogenacja w kwasie octowym wobec platyny daje:

Dekaleno-2,6-diol t. t. 147—148°, dwuocetan t. t. 98—100°.

Dekaleno-2,7-diol t. t. 151°, bisfenylouretan t. t. 131—133°.

b) w hydrogenacji sodem i alkoholem powstają:

Dekaleno-2,6-diol olej, dwuocetan t. t. 59—61°.

Dekaleno-2,7-diol t. t. 125—126°, bisfenylouretan t. t. 98°.

Uważamy, że stosując regułę Skity można związkom powstałym w wyniku redukcji na kwaśno przypisać konfigurację *cis*, a związkom powstałym na alkalizno — *trans* w stosunku do całego pierścienia dekalenu.

Czy i w jakim stopniu są słuszne powyższe wnioski, wykażą dalsze badania.

ChO-180

Zmiany zawartości *alfa*- i *beta*-karotenu w łubinie
żółtym w czasie jego wegetacji

Alpha- and *beta*-Carotene Content Changes in Yellow
Lupine During Vegetation Time

A. SYKUT, Z. WIERZCHOWSKI

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Lublin

Zbadano zmiany w zawartości obu izomerów w całej roślinie łubinu żółtego od 23 V do 18 VIII. Analizowano oddzielnie liście, łodygi i kwiaty. Sumę karotenów oznaczono chromatograficznie na kolumnie Al_2O_3 . Izomery rozdzielono na kolumnie $Ca(OH)_2$. Karoteny zidentyfikowano przez pomiar widma absorpcyjnego.

Otrzymane wyniki opracowano metodami statystycznymi. Zmiany w okresie wegetacji wiosenno-letniej były następujące:

1) do 15 lipca koncentracja karotenów w liściach podwaja się i osiąga maksimum 7,4 mg⁰/o w świeżej masie. Podczas dojrzewania strąków spadek koncentracji = c. 27⁰/o;

2) koncentracja karotenów w łodygach (co najwyżej 1/7 koncentracji liści) od wiosennego maksimum 0,6 mg⁰/o spada do stałego poziomu 0,27 mg⁰/o;

3) koncentracja *alfa*-karotenu w liściach: 0,37—0,6 mg⁰/o. tj. 8,4% sumy izomerów;

4) koncentracja sumy karotenów w kwiatach: 2 mg⁰/o, zaś *alfa*-karoten 1,2 mg⁰/o, tj. 57,2% całości karotenów.

ChO-181

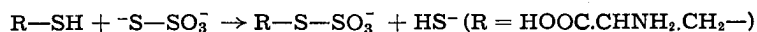
Niektóre reakcje tiosiarczanu

Some Reactions of Thiosulphate

T. W. SZCZEPKOWSKI

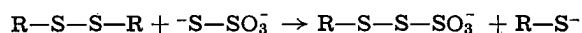
Zakład Chemii Fizjologicznej Akademii Medycznej, Kraków

Stwierdzono, że tiosiarczan reaguje z cysteiną z wytworzeniem siarkowodoru i kwasu cysteinosulfonowego. Stosując tiosiarczan i cysteinę znakowane promieniotwórczym nuklidem ^{35}S , można było wykazać, że siarka siarkowodoru pochodzi z zewnętrznego atomu siarki tiosiarczanu i że reakcję można wyrazić następująco:

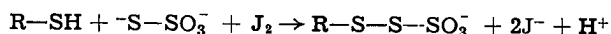


Stwierdzono, że i inne tiole, jak np. glutation i dwutiole jak np. dwumerkatopropanol, reagują również z tiosiarczanem z wydzielaniem siarkowodoru.

Tiosiarczan reaguje z cystyną z wytworzeniem związku, który nazwano kwasem cysteinotiosulfonowym. Reakcja przebiega w myśl schematu:



Kwas cysteinotiosulfonowy powstaje również podczas utleniania jodem mieszaniny cysteiny i tiosiarczanu:



Tiosiarczan reaguje z tetratationianem, przy czym powstają politioniany: tritotionian, pentationian, heksationian i dający się wykazać chromatograficznie heptationian.

ChO-182

Połączenia hematynowe tlenku azotu

Haematin Compounds of Nitroic Oxide

T. W. SZCZEPKOWSKI

Zakład Chemii Fizjologicznej Akademii Medycznej, Kraków

Badano własności spektralne i magnetyczne połączeń tlenku azotu z hemoproteidami i hemo- oraz hemichromami. Badania własności magnetycznych umożliwiły wgląd w strukturę wytworzonych kompleksów. Własności spektralne połączeń tlenku azotu z hemoproteidami pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących rodzaju grup skoordynowanych z żelazem hematynowym hemoproteidu, tzw. grupy hemafilej pochodzącej z cząsteczki białka hemoproteidu.

ChO-183

W sprawie budowy czerni anilinowej

On the Structure of Aniline Black

K. SZYC-LEWAŃSKA, W. DANIELEWSKI, I. A. NOWAK

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Za pomocą pomiarów absorpcji w ultrafiolecie i podczerwieni potwierdzono poprzednio dokonane spostrzeżenia, że budowa czerni anilinowej nie jest zgodna ze wzorami podawanymi przez Willstattera i Greena, lecz odpowiada raczej budowie anilinochinonów.

ChO-184

O produkcie nitrowania błękitu metylenowego

On the Nitration Product of Methylene Blue

K. SZYC-LEWAŃSKA, P. KALINOWSKI

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Stwierdzono, że produkt nitrowania błękitu metylenowego, opisany przez Gnehm [J. prakt. Chem. 76, 407 (1907)] ma budowę inną, niż to podał Gnehm.

Autorzy stwierdzili, że substancja ta zawiera grupę nitroaminową, ulegającą łatwo hydrolizie rozcieńczonym roztworem NaOH. Na tej podstawie oraz na podstawie analizy elementarnej autorzy przypisują substancji budowę 2,4-dwunitro-3-metylonitroamino-7-dwumetyloamino-5-dwuoksyfenotiazyny.

270

ChO-185

• Nitrowanie n-heksanu dwutlenkiem azotu w obecności promieni UV
w normalnej temperaturze otoczenia

• Nitration of N-Hexane by Nitrogen Dioxide in Ultraviolet
Light at Room Temperature

T. ŚLEBODZIŃSKI, T. URBĄŃSKI, J. BIMER

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa,
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

W 1934 r. P. Szorygin i A. Topczijew poddali n-heksan, toluen i in. nitrowaniu dwutlenkiem azotu w fazie gazowej z naświetlaniem lub bez naświetlania promieniami UV przy dużym nadmiarze NO_2 przez 1^h w kilku różnych, niezbyt zresztą wysokich temperaturach nitrowania, dla heksanu do 80°, dla toluenu do 145°. W przypadku n-heksanu i benzenu stwierdzili oni, że naświetlanie promieniami UV nie ma prawie żadnego wpływu na przebieg reakcji. W identycznie przeprowadzonym natomiast doświadczeniu z toluenem zaobserwowali Szorygin i Topczijew wyraźny wzrost wydajności reakcji przy naświetlaniu promieniami UV.

W związku z prowadzonymi u nas badaniami nad nitrowaniem węglowodorów parafinowych dwutlenkiem azotu w fazie gazowej wydało się nam interesujące skontrolowanie wyników doświadczeń powyższych badaczy.

W badaniach naszych stosowaliśmy n-heksan dokładnie oczyszczony od cykloparafin i węglowodorów aromatycznych przez kilkudniowe ogrzewanie z dym. kwasem azotowym. Doświadczenia przeprowadziliśmy w fazie ciekłej, w normalnej temperaturze otoczenia przez 6 w obecności promieni UV.

Wszystkie te doświadczenia nie dały jednak pozytywnego wyniku. Również i użycie w tych warunkach substancji rodnikotwórczych bądź substancji katalizujących reakcję nitrowania pozwoliły utrzymać jedynie nadzwyczaj drobne ilości II-rzędowych i ślady I-rzędowych nitroparafin.

W powtórzonych w końcu przez nas podobnych doświadczeniach z benzenem i toluenem uzyskaliśmy wprawdzie nitrozwiazki w wyraźniejszych już ilościach, jednak również znacznie niższych od podobnych Szorygina i Topczijewa.

ChO-186

Zastosowanie metody sprzęgania nitroparafin ze związkami
dwuazoniowymi do rozdzielania i identyfikacji produktów
nitrowych tworzących się przez bezpośrednie nitrowanie alkanów

Separation and Identification of Nitrocompounds by Coupling
with Diazonium Compounds

T. ŚLEBODZIŃSKI, L. MAKARUK, D. SALBUT

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa,
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

• Podjęte już wcześniej przez jednego z nas [T.Ś.] próby zastosowania sprzęgania zdwuazowanej aniliny z nitroparafinami dla ich rozdzielania i identyfikacji rozszerzyliśmy obecnie z jednej strony na użycie do tych syntez p-chlorowco- i p-nitroaniliny, z drugiej zaś strony na wykorzystanie zebranych przez nas da-

nych doświadczalnych do rozdzielania i identyfikacji jednonitroalkanów, zawartych we frakcjach tych związków, oddzielonych przy destylacji frakcjonowanej produktów nitrowania *n*-parafin dwutlenkiem azotu.

ChO-187

Zastosowanie izomeryzacji α -metylonaftalenu dla zwiększenia ogólnej wydajności β -metylonaftalenu z oleju średniego smoły węglowej

Isomerization of the Coal Tar α -Methylnaphthalene to β -Methylnaphthalene

T. ŚLEBODZIŃSKI, L. STEFANIAK

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa,
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Jak wiadomo z literatury, α -metylonaftalen przepuszczany nad silikagelem w 420°C przekształca się w β -izomer. Spostrzeżenie to zachęciło nas do przeprowadzenia tej przemiany z mieszaniną α i β -metylonaftalenów uzyskaną z odpowiedniego oleju średniego smoły węglowej. Dotychczasowe doświadczenia wykazały, że ok. 80% α -metylonaftalenu uległo w tym przypadku izomeryzacji do β -metylonaftalenu.

ChO-188

Reakcje chloro- i nitroparafin z tróchlorkiem fosforu i tlenem

Reactions of Chloro- and Nitroparaffins with Phosphorous Trichloride and Oxygen

T. ŚLEBODZIŃSKI, L. STEFANIAK

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa,
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Jedną z bardziej interesujących reakcji jest odkryta w 1943 r. przez R. Grafa reakcja fosfonylowania alkanów:



W późniejszych pracach stwierdzono, że reakcji tej ulegają również i olefiny, alicykliczne węglowodory oraz aryloalkany.

Zainteresowanie autorów reakcji fosfonylowania ograniczyło się, jak dotychczas, jedynie do węglowodorów; dlatego też postanowiliśmy zbadać, czy i w jakim stopniu obecność różnych podstawników, jak chlorowce, grupa nitrowa i in. w węglowodorach parafinowych będzie wpływać na przebieg tej reakcji.

Badaniom poddano: I- i II-rzędowy nitropropan, I-rzędowy nitroizobutan, I-rzędowy nitroheksan, I-rzędowe: jodek propylu, bromek *n*-butylu, *n*-amylu

i n-heksylu, bromek izobutyłu, izoamylu i III-rzędowy bromek izobutyłu. W doświadczeniach tych okazało się, że reakcja fosforylowania nie zachodzi z żadnym z użytych tutaj nitroalkanów; natomiast spośród przytoczonych wyżej chlorowco-n-alkanów można było zaobserwować normalnie gwałtowną reakcję dopiero z bromkiem n-amylu. W przypadku chlorowco-węglowodoru o łańcuchu rozgałęzionym reakcja ta zachodziła już z I-rzędowym bromkiem izobutyłu; z III-rzędowym natomiast bromkiem izobutyłu wynik reakcji był jednak — zgodnie z regułą Markownikowa — negatywny.

Dalsze badania w toku.

ChO-189

Próby wyodrębnienia z drożdży piwnych frakcji o działaniu hypoglikemicznym

Experiments on Isolation from Brewery Yeast Fraction with Hypoglycaemic Activity

J. ŚWIDERSKI, S. JANISZEWSKA-DRABAREK

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

W poszukiwaniu czynników wpływających na obniżenie poziomu cukru we krwi zawartych w produktach naturalnych wyodrębniono drogą hydrolizy kwaśnej substancję z drożdży piwnych. Substancja badana jest na czynność hypoglikemiczną. Posiada ona cechy glikoproteidu. Zawiera siarkę i fosfor. Hydrolizowana kwasami rozpada się na aminokwasy, aminocukry i cukry.

Analiza substancji jest w toku i szczegóły zostaną podane w komunikacie zjazdowym.

ChO-190

O anormalnym zachowaniu się amin szeregu pirydynowego podczas reakcji dwuazowania

On Abnormal Behaviour of Amines of Pyridine Series During Diazotization

T. TALIK

Katedra Chemii Organicznej i Politechniki, Wrocław

Stwierdzono, że pewne podstawione pochodne amin szeregu pirydynowego podczas reakcji dwuazowania zachowują się odmiennie niż niepodstawione aminy i inaczej, niżby to wynikało z przyjętych dotychczas poglądów. Z przeprowadzonych badań wynika, że Cl, Br, J, CH₃ i OCH₃, znajdujące się w położeniu 2 pierścienia pirydynowego stabilizują grupę dwuazoniową w położeniu 4 do tego stopnia, że reakcja dwuazowania, wbrew dotychczasowym poglądom, może być przeprowadzona w warunkach analogicznych jak w szeregu aromatycznym i na otrzymanych połączeniach dwuazoniowych mogą być przeprowadzone reakcje wymiany grupy dwuazoniowej. Zbadane podstawniki można pod względem ich wpływu na stabilność grupy dwuazoniowej w położeniu 4 ustawić w następujący szereg malejącej aktywności: Cl > Br, J > OCH₃ > CH₃.

Zaobserwowano także fakt zmniejszenia stabilności połączenia dwuazoniowego, otrzymanego z pochodnych 3-aminopirydyny. Tak np. 3-amino-5-hydroksypirydyna oraz kwas 3-amino-5-hydroksypirydyny oraz kwas 3-amino-5-hydroksypikolinowy podczas reakcji dwuazowania w zwyczajnych warunkach wydzielają azot:

ChO-191

Synteza pewnych pochodnych hydrazynu kwasu rodanooctowego

Synthesis of Some Derivatives of Rhodanacetic Acid Hydrazide

Z. TALIKOWA

Katedra Chemii Organicznej i Politechniki, Wrocław

Przeprowadzono próby otrzymania hydrazynu kwasu rodanooctowego w celu zbadania jego własności tuberkulostatycznych. W wyniku reakcji hydrazyny z chlorkiem kwasu chlorooctowego otrzymano jednak tylko produkt reakcji dwu cząsteczek chlorku kwasu chlorooctowego z jedną cząsteczką hydrazyny: $\text{ClCH}_2\text{-CO-NH-NH-CO-CH}_2\text{Cl}$. W toku dalszych badań podjęte zostały próby otrzymania pochodnych karbonylowych hydrazynu kwasu rodanooctowego. Proste hydrazony aldehydów w reakcji z chlorkiem kwasu chlorooctowego tworzą pochodne hydrazynu kwasu chlorooctowego, które w reakcji z rodankiem potasu tworzą pochodne hydrazynu kwasu rodanooctowego. Otrzymano pochodne z aldehydem benzoesowym, *m*-nitrobenzoesowym i salicylowym.

Stwierdzone zostało silne działanie tuberkulostatyczne „in vitro” pochodnych hydrazynu kwasu rodanooctowego z aldehydem benzoesowym i *m*-nitrobenzoesowym. Próby hydrolizy otrzymanych hydrazonów pochodnych kwasu chlorooctowego nie dały oczekiwanego hydrazynu kwasu chlorooctowego.

ChO-192

Badania nad 2-chloro-3,5-dwunitropirydyną

Studies on 2-Chloro-3,5-Dinitropyridine

Z. TALIKOWA

Katedra Chemii Organicznej i Politechniki, Wrocław

Przeprowadzono badania nad reakcjami wymiany atomu chloru w 2-chloro-3,5-dwunitropirydynie i 2-bromo-3,5-dwunitropirydynie. Chlorowiec w obydwu wymienionych połączeniach odznacza się szczególnie dużą ruchliwością, większą niż w chlorku pikrylu. Z wodorosiarczkiem sodowym powstają 2-merkapto-3,5-dwunitropirydyna oraz 3,5,3',5'-czteronitro-2,2'-dwupirydyldwusiarczek. Z tiomocznikiem tworzy się odpowiedni czteronitrodwupirydyldwusiarczek oraz czteronitrodwupirydylosiarczek. Z wodą powstaje 2-hydroksy-3,5-dwunitropirydyna. Z alkoholami tworzą się 2-alkoksy-3,5-dwunitropirydyny; z fenolem i tiofenolem -2-fenoksy-3,5-dwunitropirydyna bądź analogiczna pochodna tiofenolowa. Reakcje z amoniakiem i aminami alifatycznymi przebiegają z reguły samorzutnie w temperaturze pokojowej, prowadząc do odpowiednich pochodnych aminowych, które mogą być użyte do identyfikacji amin; szczególnie interesujące są produkty re-

akcji z estrami aminokwasów i aminokwasami alifatycznymi. Podobnie reagują aminy aromatyczne. Z wodnikiem hydrazyny powstaje 2-hydrazyno-3,5-dwunitropirydyna, zaś na gorąco 3,5,3',5'-czteronitro-2,2'-dwupirydylohydrazyna. 2-cyano-3,5-dwunitropirydyna i 3,5,3',5'-czteronitro-2,2'-dwupirydył tworzy się jedynie z 2-bromo-3,5-dwunitropirydyny. Przeprowadzono również porównawcze badania ilościowe reaktywności 2-chloro-3,5-dwunitropirydyny, 2-bromo-3,5-dwunitropirydyny, 2,4-dwunitrochlorobenzenu i chlorku pikrylu w reakcji z wodą, amoniakiem, alkoholem etylowym i alkoholem metylowym.

ChO-193

Racemizacja w reakcji N-transacylacji i badania jej przebiegu przy pomocy $1-^{14}\text{C}$ kwasu octowego

Studies on the Racemization in N-Transacylation Reaction Using $1-^{14}\text{C}$ Acetic Acid

E. TASCHNER, G. KUPRYSZEWSKI
Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

Rozszczępienie wiązań peptydowych oraz wiązań amidowych acylowanych aminokwasów kwasem octowym i bromomodorem w reakcji N-transacylacji (*Rocz. Chem.* **31**, 711 1957) prowadzi do racemizacji powstających acetylowanych aminokwasów.

Jeżeli racemizacja ta powodowana jest przez reakcję N-transacylacji, to stopień wymiany grupy acylowej optycznie czynnego acetyloaminokwasu kwasem octowym znakowanym powinien być wprost proporcjonalny do stopnia obserwowanej racemizacji.

Przy ogrzewaniu acetylo 1-leucyny z $1-^{14}\text{C}$ kwasem octowym powstała radio-czynna acetyloleucyna, przy czym wymiana zaszła w 40%. Ta radioaktywna acetyloleucyna okazała się natomiast zupełnie zracemizowana.

Z braku równoległości między stopniem wymiany grup acetylowych a stopniem racemizacji należy przypuszczać, że przyczyną tej ostatniej nie jest N-transacylacja, a jakaś inna uboczna reakcja.

ChO-194

Badania mechanizmu reakcji N-transacylacji za pomocą kwasu octowego znakowanego ($1-^{14}\text{C}$)

Studies of the Reaction of N-Transacylation Using $1-^{14}\text{C}$ Acetic Acid

E. TASCHNER, G. KUPRYSZEWSKI, T. UMIŃSKI, E. BOROWSKI
Katedra Chemii Ogólnej II i Katedra Fizyki Politechniki, Gdańsk

W reakcji N-transacylacji [*Rocz. Chem.* **31**, 711 (1957)] grupy acylowe w N-acylowanych aminach ulegają wymianie na inne acyle pod działaniem kwasów organicznych.

Dla zbadania przebiegu tej reakcji zastosowano jako kwas acydolizujący kwas octowy znakowany.

Acetanilid ogrzewany z tym kwasem w obecności katalizatorów kwaśnych (bromowodór, kw. trójchlorooctowy) staje się radioczynny, ponieważ nastąpiła tutaj wymiana grup acetylowych. Procent tej wymiany można obliczyć z radioaktywności uzyskanego produktu.

Reakcję tę przeprowadzono dalej na para-pochodnych acetanilidu (*p*-nitro, *p*-chloro, *p*-metylo i *p*-etoksy) i stwierdzono, że w miarę obniżania się elektroujemności podstawnika szybkość wymiany wzrasta.

Wymianie ulegają również: grupa acetylowa w *N*-metyloacetamidzie i grupy acetylowe acetyloaminokwasów (fenyloalaniny i leucyny).

W wypadku acetylowanych pochodnych silnie zasadowych amin (cykloheksyloamina i benzyloamina) reakcja wymiany praktycznie nie zachodzi.

Mechanizm reakcji będzie dyskutowany.

ChO-195

Metoda selektywnego rozszczepiania ugrupowania estrowego w estrach acylowanych aminokwasów i peptydów

The Selective Rupture of Acylated Aminoacid Esters and Acylated Peptide Esters

E. TASCHNER, B. LIBEREK

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

Zastosowano opracowaną uprzednio reakcję halolizy [*Roczniki Chemii*, **30**, 323 (1956)] do selektywnego rozszczepiania grup estrowych w estrach acylowanych aminokwasów i peptydów.

Reakcja halolizy estrów kwasów karboksylowych polega na rozszczepieniu ugrupowania estrowego pod działaniem halogenków litu. W procesie następuje rozpad wiązania alkil-tlen z utworzeniem halogenku alkilowego i soli litowej kwasu karboksylowego.

Reakcję przeprowadza się ogrzewając do wrzenia w pirydynie substraty reakcji — ester acylowanego aminokwasu lub peptydu i halogenek litu. Opracowano standardowe warunki rozszczepienia. Najlepsze rezultaty i najczystsze produkty uzyskiwano stosując bromek litu do halolizy.

Opracowana metoda daje dobre wyniki w zastosowaniu do estrów metylowych acylowanych aminokwasów i peptydów. Wyniki osiągane z estrami etylowymi są już dużo gorsze.

Reakcja halolitycznego rozszczepienia grupy estrowej charakteryzuje się dobrą selektywnością wobec wiązania amidowego i peptydowego, a także wobec ugrupowań ochronnych funkcji aminowej *p*-toluenosulfonylu i ftalilu.

Na przykładzie estru metylowego hipurylo-*L*-tyrozyny stwierdzono, że reakcja halolizy nie powoduje racemizacji optycznie czynnego kwasu.

ChO-196

Metoda rozszczepienia grup estrowych w estrach N-benzylloksykarbonylopeptydów

Ester Group Cleavage in N-Benzylhydroxycarbonylpeptide Esters

E. TASCHNER, B. LIBEREK

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

W poprzednich naszych pracach zastosowaliśmy reakcję acydolizy do selektywnego rozszczepiania grup estrowych w estrach acylowanych aminokwasów i peptydów [*Roczniki Chemii*, **30**, 643 (1956), **32**, 1107 (1958)].

Opracowana metoda nie może jednak znaleźć zastosowania w estrach N-benzylloksykarbonylopeptydów, zawierających jedno z najszerzej stosowanych ugrupowań ochronnych funkcji aminowej, gdyż warunki, w jakich następuje rozszczepienie grupy estrowej w reakcji acydolizy (kwas octowy i katalizator bromowodór), są jednocześnie warunkami, w jakich zostaje usunięte ugrupowanie ochronne funkcji aminowej bromowodorem według metody Ben Ishaia.

Zagadnienie selektywnego rozszczepienia grup estrowych w obecności ugrupowania N-benzylloksykarbonylowego zostało rozwiązane przez zastosowanie kwasu octowego w obecności kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że bezwodny kwas p-toluenosulfonowy nie powoduje praktycznie rozszczepienia grupy estrowej a własności katalitycznych nabiera po dodaniu pewnych ilości wody.

Opracowana metoda zastosowana do estrów metylowych, etylowych i benzylowych daje dobre wydajności rozszczepienia grupy estrowej (około 90%), przy czym zarówno wiązanie peptydowe jak i ugrupowanie ochronne funkcji aminowej nie zostają praktycznie zaatakowane. Metoda daje również dobre wyniki w zastosowaniu do estrów p-toluenosulfonylopeptydów.

ChO-197

○ mechanizmie reakcji halolizy estrów

The Mechanism of Esters Halolyses

E. TASCHNER, B. LIBEREK

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

W reakcji halolizy następuje rozpad wiązania alkil-tlen w ugrupowaniu estrowym. Rozpad ten zachodzi w wyniku podstawienia nukleofilnego na węglu alkielowym. Podstawienie takie może przebiegać według mechanizmu jednocząsteczkowego lub dwucząsteczkowego.

Przedyskutowano wyniki uzyskane w rozszczepieniach estrów kwasów karboksylowych halogenkami litu i przytoczono przesłanki przemawiające za tym, że reakcja halolizy estrów metylowych (etylowych) przebiega według mechanizmu dwucząsteczkowego.

Podano trzy możliwe mechanizmy reakcji halolizy (AAL2, BAL2 i S_Ni). Zaproponowane możliwe przebiegi reakcji halolizy są bardzo rzadko obserwowanymi (AAL2 i BAL2) lub zupełnie nieznanymi (S_Ni) mechanizmami rozszczepienia ugrupowania estrowego.

ChO-198

Zastosowanie III rz. estrów butylowych do ochrony grupy karboksylowej w syntezach peptydów

Application of Tertiary Butyl Esters for Carboxylic Group Peptide Synthesis

E. TASCHNER, B. LIBEREK

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

W syntezach oligopeptydów w miarę zwiększania się ilości wiązań peptydowych wylania się problem selektywnego rozszczepienia grupy estrowej. Kwaśna i alkaliczna hydroliza nie prowadzą już w takich wypadkach do zadowalających rezultatów z uwagi na dużą ilość wiązań peptydowych atakowanych w pewnym stopniu w rozszczepieniach hydrolitycznych.

W celu rozwiązania tego problemu podjęliśmy próby zastosowania estrów III-rzędowego butanolu do osłony funkcji karboksylowej. Estrы takie nie były stosowane dotąd w syntezach peptydów prawdopodobnie z powodu trudności otrzymania III-rzędowych estrów aminokwasów i peptydów.

Do otrzymania estrów stosowaliśmy metodę aktywacji grupy karboksylowej przy pomocy POCl₃, używaną w syntezach wiązania peptydowego (24—48 godz. w temp. pokojowej lub 1/2—1 1/2 godz. w temp. wrzenia). Sądziliśmy, że niektóre ze sposobów uaktywniania grupy karboksylowej ze względu na analogiczny mechanizm podstawienia nukleofilnego na węglu karbonylowym (acylowym) powinny również być stosowane do syntezy estrów.

Otrzymane w ten sposób estrы III rzędowe aminokwasów i peptydów służyły nam jako substancje modelowe w badaniach nad selektywnym rozszczepianiem tych estrów.

Dobrymi środkami rozszczepiającymi okazały się kwasy chlorowcowodorowe i kwas p-toluenosulfonowy.

ChO-199

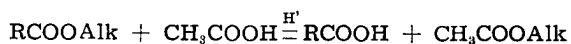
Nowa droga rozdziału racemicznych kwasów

The New Method of Racemic Acid Separation

E. TASCHNER, Cz. WASIELEWSKI

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

Acetoliza estrów racemicznych kwasów prowadzi do otrzymania również racematu kwasów



Jeżeli wyżej przedstawioną reakcję acydolizy przeprowadzi się z optycznie czynnym kwasem, to należy się spodziewać, że szybkość reakcji dla obu antypodów estru będzie różna, co może służyć do rozdzielenia racematu.

278

Modelowe doświadczenia przeprowadzono na estrach kwasu O-alkilo-migdałowego $C_6H_5CHORCOOR'$ (gdzie $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5, C_6H_5CH_2, R'=CH_3, C_2H_5$), używając jako czynnika acydolizującego kwasu D-(-)-mlekowego. Reakcję przeprowadzono w ten sposób, że ester kwasu O-alkilo-migdałowego ogrzewano do temperatury $50^\circ C$ z nadmiarem kwasu D-(-)-mlekowego wobec suchego chlorowodoru jako katalizatora w czasie od 8 do 16 godzin. Wydzielano wolny kwas O-alkilo-migdałowy i mierzono jego czynność optyczną. Optyczna czynność uzyskanych tą drogą kwasów wynosi 10—15% czynności czystych diastereoizomerów. Reakcje wyżej opisane przeprowadzone w obecności wody dały zawsze racemiczne kwasy O-alkilo-migdałowe.

ChO-200

Nowa metoda otrzymywania estrów benzytowych aminokwasów i peptydów

The New Method of Preparation of Aminoacid Benzyl Esters and Peptide Benzyl Esters

E. TASCHNER, Cz. WASIELEWSKI

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

Estry benzytowe aminokwasów i peptydów są stosowane dla ochrony funkcji karboksylowej w syntezach peptydów, a to ze względu na łatwe ich rozszczepianie na drodze niehydrolitycznej. Estry takie otrzymuje się drogą pośrednią z oksazolidionów lub przez estryfikację azeotropową aminokwasów wobec odpowiednich katalizatorów w dość drastycznych warunkach.

Opracowano nową metodą estryfikacji N-acylowanych aminokwasów i peptydów polegającą na tym, że jeden mol aminokwasu lub peptydu i dwa mole alkoholu benzyłowego ogrzewa się przez 5 godzin na wrzącej łaźni wodnej wobec chlorku siarczyny jako kwaśnego katalizatora reakcji i w środowisku symetrycznego czterochloroetanu jako rozpuszczalnika. Ilość katalizatora użytego do reakcji nie przekracza ilości 0,05 mola w stosunku do jednego mola aminokwasu. Wolne aminokwasy poddaje się analogicznej reakcji estryfikacji w postaci ich soli z kwasem p-toluenosulfonowym ze względu na dobrą rozpuszczalność tych soli w czterochloroetanie.

Wydajności reakcji estryfikacji prowadzonej tą metodą, zarówno dla N-acylowanych jak i wolnych aminokwasów i peptydów, wahają się średnio w granicach 90%, zaś czystość otrzymywanych estrów jest bardzo wysoka.

Do określenia roli wody w opracowanym rozszczepieniu przeprowadzono serię doświadczeń, które pozwoliły wyciągnąć wniosek, że na ogólny efekt rozszczepienia składa się obok reakcji hydrolizy również i reakcja acydolizy.

Odwrotne zagadnienie selektywnego rozszczepienia ugrupowania N-benzylkarbonylowego w obecności nienaruszonej grupy estrowej zostało związane przez zastosowanie bezwodnego kwasu p-toluenosulfonowego i podane na IV Międzynarodowym Kongresie Biochemii w Wiedniu (Proc. IV Inter. Congr. of Biochem. Vienna 1958 1—6).

ChO-201

Nowa droga otrzymywania estrów n-acylowanych peptydów

The New Method of N-Acylpeptide Esters Preparation

E. TASCHNER, Cz. WASIELEWSKI

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Gdańsk

Estryfikacja peptydów wobec katalizatorów kwaśnych a zwłaszcza chlorowodoru, niezależnie od stosowanych dotychczas niskich stężeń katalizatora i mimo prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej, powoduje zawsze w mniejszym lub większym stopniu alkoholizę wiązań peptydowych.

W poszukiwaniu takich warunków reakcji estryfikacji, w których nie następowałaby alkoholiza wiązań peptydowych, przebadaliśmy na wstępie szereg substancji mogących służyć jako katalizatory, przeprowadzając reakcję estryfikacji na substancjach modelowych. W wyniku tych poszukiwań stwierdziliśmy, że do reakcji estryfikacji najlepiej nadają się takie związki, jak chlorek siarczyny, chlorek tionylu, pięciochlorek fosforu i tróchlorok arsenu. Obniżając ilość katalizatora stwierdziliśmy, że te substancje w postaci 0,01 n roztworu i w ilości 0,01 mola na jeden mol N-acylowanego aminokwasu dawały w czasie estryfikacji w temperaturze 20°C i w czasie 48 godzin wydajności estru powyżej 90%.

Reakcje estryfikacji N-acylowanych peptydów przeprowadzone w wyżej podanych warunkach dały również bardzo wysokie wydajności estru, przy czym stwierdzono chromatograficznie na bibule, że wiązania peptydowe w warunkach takiej reakcji nie ulegają alkoholitycznemu rozszczepieniu.

ChO-202

Badanie przebiegu reakcji o-acydolizy za pomocą znakowanych ^{14}C kwasów octowego i propionowego

Studies of the Reaction of o-Acydolysis by Isotopically Labelled Acetic and Propionic Acids (^{14}C)

E. TASCHNER, Cz. WASIELEWSKI, G. KUPRYSZEWSKI, T. UMIŃSKI

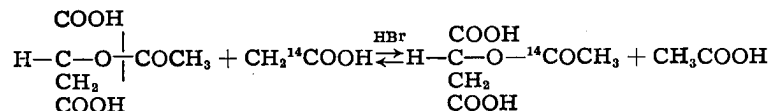
Katedra Chemii Ogólnej II i Katedra Fizyki Politechniki, Gdańsk

Reakcja o-acydolizy polega na wymianie reszt kwasowych w estrze.

Podczas ogrzewania acetyltestosteronu w znakowanym ^{14}C kwasie octowym w obecności chlorowodoru uzyskuje się radioaktywny acetyltestosteron. Z radioaktywności tego ostatniego wynika, że w warunkach reakcji zachodzi wymiana grupy acetylowej z wydajnością 85%, przy czym konfiguracja acetyltestosteronu nie ulega zmianie.

W podobny sposób za pomocą znakowanego ^{14}C kwasu octowego stwierdzono wymianę grupy propionylowej propionyltestosteronu na acetylową oraz za pomocą znakowanego ^{14}C kwasu propionowego wymianę grupy acetylowej acetyltestosteronu na propionylową.

Analogiczną reakcję przeprowadzono z kwasem acetylo-L-jabikowym. Podczas ogrzewania tego kwasu w znakowanym 1 ^{14}C kwasie octowym z bromowodorem następuje wymiana grupy acetylowej w 92%, przy czym zostaje zachowana konfiguracja kwasu acetylo-L-jabikowego.



Ponieważ we wszystkich przytoczonych przypadkach podczas wymiany grup acylowych nie zachodzi zmiana konfiguracji badanych związków, należy przypuszczać, że podczas O-acydolizy rozszczepieniu ulega wiązanie acyl-tlen, bowiem w przypadku rozszczepienia wiązania alkil-tlen badane związki powinny ulegać racemizacji lub inwersji.

ChO-203

Działanie dwutlenku selenu na terpinolen

The Action of Selenium Dioxide on Terpinolene

L. TOMASZEWSKA, W. ZACHAREWICZ

Katedra Chemii Organicznej M. Kopernika, Toruń

Podczas utlenienia terpinolenu o następujących stałych fizycznych: t. wrz. $186^\circ\text{C}/759\text{ mm}$, $d_4^{20} = 0,8588$, $n_D^{20} = 1,4885$, bezwodnikiem selenawym w roztworze etanolowym otrzymano produkty izomeryzacji, pochodne tlenowe oraz związki selenoorganiczne. Reakcja przebiegała początkowo wybitnie egzotermicznie.

Produkty lotne z parą wodną poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymano trzy typy związków: węglowodory, alkohole oraz związki karbonylowe. Główny produkt reakcji stanowiły związki hydroksylowe o stałych fizycznych: $[\alpha]_D = \pm 0$, $n_D^{20} = 1,5030$, $d_4^{20} = 0,8719$.

Z produktów nielotnych z parą wodną, o konsystencji miodu i barwie ciemno-brunatnej, wykrystalizowano selenowe pochodne terpinolenu o t. t. $99,5-100,5^\circ\text{C}$ (z etanolu). Ciężar cząsteczkowy, oznaczony kriometrycznie, wynosił 450 i 451 (w benzenie) oraz 459 (w cykloheksanie). Analiza elementarna odpowiada wzorowi sumarycznemu $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Se}_2$.

Przeprowadzono również badania rentgenograficzne i krystalograficzne pochodnych selenowych.

ChO-204

O reakcji chlorków kwasów aromatycznych z PH_3 wobec pirydyny

The Reaction of Aromatic Acid Chlorides with Trihydrogen Phosphide in Presence of Pyridine

R. TYKA

Katedra Chemii Organicznej I Politechniki, Wrocław

Stwierdzono, że chlorki kwasowe reagują z fosforowodorem PH_3 wobec pirydyny, przy czym tworzą się fosfidy kwasowe. Reakcja przebiega niejednakowo z różnymi chlorkami kwasowymi, prowadząc prawdopodobnie do pierwszo-, drugo-

i trzeciorzędowych fosfidów. Reakcja chlorków benzoilu i *p*-toluilu prowadzi do otrzymania trójbenzoilofosfidu $(C_6H_5CO)_3P$, t. t. 147° , i trój-*p*-toluilofosfidu $(CH_3C_6H_4CO)_3P$, t. t. $134-6^\circ$, to jest połączeń dotychczas nieznanego typu. Związki te wykazują własności acylujące. I tak: z wodnym NH_3 dają amidy, z aniliną anilidy, z alkoholem estry. Wobec wody są dość trwałe nawet na gorąco, wobec alkaliów zmydlają się do odpowiednich kwasów.

Dalsze badania w toku.

ChO-205

O pewnych właściwościach chlorków kwasów organicznych pochodnych zasad heterocyklicznych

Some Properties of Organic Acid Chlorides, Derivatives of Heterocyclic Bases

J. WASIAK, J. ŚWIDERSKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu, Warszawa

Otrzymano nie opisany w literaturze chlorek kwasu β -(2-naftiazolo)-akrylowego. Jego właściwości chemiczne skłoniły do przyjęcia hipotezy, iż azot pierścienia tiazolowego uległ wewnątrzcząsteczkowemu czwartorzędowaniu, co prawdopodobnie powoduje utworzenie dodatkowego pięcioczłonowego pierścienia. Celem pracy jest wyjaśnienie, czy zjawisko ma charakter ogólny dla tego typu chlorków kwasowych oraz uzasadnienie powyższej hipotezy.

ChO-206

Alkaloidy łubinu zmiennego i wieloletniego

Alkaloids of *Lupinus mutabilis* and *Lupinus polyphyllus*

Z. WIERZCHOWSKI, M. DOBRZAŃSKI

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Lublin

Zbadano pod względem jakościowym i ilościowym alkaloidy występujące w nasionach łubinu zmiennego (*Lupinus mutabilis*) i wieloletniego (*Lupinus polyphyllus*).

Do rozdzielania i identyfikacji alkaloidów zastosowano metodę chromatografii bibułowej wstępującej — wywołacz-odczynnik Dragendorfa. Z nasion łubinu zmiennego wyodrębniono cztery alkaloidy: sparteinę, lupaninę, hydroksylupaninę i lupininę. Z nasion łubinu wieloletniego wydzielono trzy alkaloidy: lupaninę, hydroksylupaninę i lupininę.

Badania ilościowe obejmowały oznaczenia sumy alkaloidów oraz poszczególnych alkaloidów.

Otrzymano następujące wyniki: w trzech populacjach łubinu zmiennego suma alkaloidów wynosiła średnio: 3,7%, 3,25% i 3,1%, zaś z łubinu wieloletniego (dwie populacje): 4,7% i 4,8%.

Udział procentowy poszczególnych alkaloidów w sumie przedstawia się następująco: łubin zmienny: sparteina — 33%, lupanina — 31%, hydroksylupanina — 30% i lupinina — 6%; łubin wieloletni: lupanina — 34,2%, hydroksylupanina — 46,3% i lupinina — 19,5%.

ChO-207

Wpływ sprzężenia na położenie pasma grupy nitrowej w widmach w podczerwieni związków aromatycznych

The Influence of Conjugation on Infrared-band of Nitrogroup in Aromatic Compounds

T. URBĄSKI, U. DĄBROWSKA

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Zbadane były widma w podczerwieni izomerycznych *o-m*- i *p*-nitrotoluenów, -anilin, -fenoli, -anizoli i dla porównania nitrobenzenu.

Dla związków podstawionych w pozycji *para* znaleziono pasmo odpowiadające drganiom grupy nitrowej przy niższych częstościach obniżone o ok. 10 cm⁻¹ w stosunku do związków podstawionych w pozycji *meta*. Autorzy przypisują to wpływowi sprzężenia. W przypadku związków podstawionych w pozycji *orto* pasmo grupy nitrowej leży w tym samym zakresie, co i w przypadku podstawionych w *meta*. Wyjątek stanowi *o*-nitrofenol, w którym następuje wiązanie wodorowe między grupą fenolową a grupą NO₂. Wpływa to na obniżenie częstości obu pasm: OH i NO₂.

ChO-208

Bromowanie 5-(N-sulfo-hydroksyloamino)-8-hydroksychinoliny kwasem bromowodorowym

Bromination of 5-(N-Sulphohydroxyamino)-8-hydroxyquinoline by Hydrobromic Acid

T. URBĄSKI, Z. ECKSTEIN, A. MUSZALSKA, H. WOJNOWSKA-MAKARUK

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk i Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Przeprowadzono bromowanie monohydratu 5-(N-sulfohydroksyloamino)-8-hydroksychinoliny kwasem bromowodorowym. Gotowanie w kwasie bromowodorowym powoduje hydrolizę grupy hydroksyalaminowej i bromowanie pierścienia izocyklicznego chinoliny. Otrzymano mieszaninę bromowodoroków mono- i dwubromopodstawionych 5,8-dwuhydroksychinoliny. Mono- i dwubromozwiązki rozdzielono jako pochodne acetylowe. Przez utlenienie ich kwasem azotowym do kwasu chinolinowego stwierdzono, iż brom znajduje się w pierścieniu izocyklicznym.

Utlenianie mieszaniny bromowodorków kwasem chromowym prowadzi do otrzymania monobromochinolino-5,8-chinonu. Przyrządzono także 6,7-dwubromochinolino-5,8-chinon i chinolino-5,8-chinon. W celu ustalenia położenia bromu w monobromopochodnej zmierzono momenty dipolowe tych chinonów. Na podstawie tych pomiarów uważamy, że monobromopochodna zawiera atom bromu w pozycji 7.

ChO-209

O widmach absorpcji w podczerwieni niektórych uwodornionych pochodnych 1,3-oksazyny

On Infra-red Absorption Spectra of Some Hydrogenated 1,3-Oxazines

T. URBAŃSKI, W. HOFMAN, P. GLUZIŃSKI, Z. ECKSTEIN

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk i Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Zbadano widmo absorpcji w podczerwieni szeregu 2-arylowych pochodnych dwuhydro-1,3-oksazyn i 3,5-alkilowych pochodnych 5-nitrotetrahydro-1,3-oksazyn. We wszystkich związkach występują pasma absorpcji charakterystyczne dla wiązań C—O—C w acetalach cyklicznych. Widma dwuhydrooksazyn wykazują pasmo wiązania C=N w pierścieniu. W widmach tetrahydrooksazyn zanotowano pasmo odpowiadające wiązaniom C—N—C w pierścieniu heterocyklicznym.

Pasma absorpcji wiązań C—O—C w tetrahydro-1,3-oksazynach wskazują na ich acetalowy charakter w przeciwieństwie do charakteru eterowego analogicznych wiązań w pochodnych tetrahydro-1,4-oksazyny (morfoliny). Potwierdza to fakt łatwości rozerwania wiązania C—O—C i utworzenia produktów otwarcia pierścienia heterocyklicznego.

ChO-210

Widma absorpcji w podczerwieni celulozy i produktów jej zwęglania

The Infra-red Spectra of Cellulose and Products of its Carbonization

T. URBAŃSKI, W. HOFMAN, T. OSTROWSKI, M. WITANOWSKI

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Zbadano widma celulozy drzewnej i celulozy czystej, zwęglanej w próżni oraz pod ciśnieniem normalnym (w atmosferze azotu), w zakresie temperatur 200--600°C. Obserwowano zmiany struktury celulozy, charakteryzujące się zanikiem grup tlenowych (hydroksylowych, eterowych i karbonylowych) w miarę powstawania układów aromatycznych i wzrostem skondensowanych pierścieni aroma-

tycznych. Pomiarów dokonano w automatycznym dwuzwiązkowym spektrofotometrze Hilger H-800, stosując zawiesinę substancji w oleju parafinowym (1:2).

ChO-211

Widma absorpcji w podczerwieni ligniny i produktów jej zwęglania

The Infra-red Spectra of Lignine and Products of its Carbonization

T. URBAŃSKI, W. HOFMAN, T. OSTROWSKI, M. WITANOWSKI
*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Zakład Syntezy Organicznej
Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Zbadano widma ligniny zwęglanej w atmosferze azotu w próżni i pod normalnym ciśnieniem. Zakres temperatur zwęglania wynosił 200—600°C. Obserwowano zmiany struktury ligniny porównano z analogicznymi zmianami w zwęglanej celulozie i w procesie powstawania węgla naturalnego. Pomiarów dokonano w automatycznym dwuzwiązkowym spektrofotometrze Hilger-800, stosując zawiesinę w oleju parafinowym (1:2).

ChO-212

Widma absorpcji w podczerwieni kilku typów asfaltów

The Infra-red Spectra of Some Asphalts

T. URBAŃSKI, W. HOFMAN, A. WACHAL, M. WITANOWSKI
*Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk i Wojskową Akademię Techniczną,
Warszawa*

Zbadano widma trzech asfaltów o różnym stopniu utwardzenia powietrznego. Pomiarów wykonano w automatycznym dwuzwiązkowym spektrofotometrze typu Hilger-800, stosując filmy badanych substancji na płytkach z NaCl. Wykazano obecność pierścieni alifatycznych i aromatycznych oraz łańcuchów alifatycznych. W podobny sposób zbadano asfalt utwardzany siarką.

ChO-213

Widma absorpcji w podczerwieni kilku barwników kadziowych pochodnymi antrachinonu

The Infra-red Absorption Spectra of Some Wat Dyes, Derivatives of Anthraquinone

T. URBAŃSKI, W. HOFMAN, M. WITANOWSKI
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Przebadano widma związków o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, zbliżonych swą budową do podstawowej substancji tworzącej węgiel kamienny. Badania zostały wykonane w automatycznym spektrofotometrze dwuzwiązkowym typu Hilger-800, w zakresie od 4500—750 cm⁻¹ (pryzmat z NaCl 60°) w oleju parafinowym w stosunku 1:1.

Przebadane widma pozwoliły stwierdzić, iż wielopierścieniowe chinony zawierają kilka pasm, które można przypisać drganiom grupy karbonylowej ($1660-1635$) ($1350-1200$) cm^{-1} , strukturalnym drganiom całego układu ($1600-1500$ cm^{-1}) oraz drganiom wodorów aromatycznych ($3085-3060$) cm^{-1} , ($1200-950$ cm^{-1}), ($905-740$ cm^{-1}).

Nadto stwierdzono współzależność natężenia pasm grupy karbonylowej od liczby skondensowanych pierścieni w związku. Wprowadzenie do pierścieni azotu a także podstawienie chlorem kilku wodorów aromatycznych nie powoduje widocznych zmian w ugrupowaniu pasm, a jedynie wpływa na zmianę intensywności pasm.

ChO-214

Widma absorpcji w podczerwieni węgla ekstrahowanych

The Infra-red Absorption Spectra of Extracted Coals

T. URBAŃSKI, W. KUCZYŃSKI, W. HOFMAN, W. URBANIK i M. WITANOWSKI

*Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu, Poznań*

Zbadano widma w podczerwieni kilku węgla naturalnych o różnym stopniu uwęglenia (węgiel brunatny — węgiel kamienny — antracyt), ekstrahowanych mieszaniną 70% benzenu i 30% etanolu.

Pomiary wykonano w automatycznym spektrofotometrze dwuzwiązkowym typu Hilger-800, w zakresie $4500-750$ cm^{-1} (pryzmat NaCl 60°), stosując zawieszinę badanej substancji w oleju parafinowym w stosunku 1:1.

Stwierdzono obecność pasm charakterystycznych dla grup hydroksylowych (około 1690 cm^{-1}), mostków eterowych ($1250-100$ cm^{-1}), oraz skondensowanych układów aromatycznych (około 1600 cm^{-1}).

Zaobserwowano regularny charakter zmian natężeń tych pasm w miarę uwęglenia. Ponadto stwierdzono stopniowy wzrost poziomu tła absorpcji przy przejściu od węgla brunatnych do antracytu.

ChO-215

O nitrowaniu 8-hydroksychinolinę kwasem azotawym

On Nitration of 8-Hydroxyquinoline with Nitrous Acid

T. URBAŃSKI, W. KUTKIEWICZ

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Stwierdzono, że 5-nitro-8-hydroksychinolinę można znitrować do 5,7-dwunitro-8-hydroksychinolinę roztworem azotynu sodu w 10% kwasie solnym.

286

ChO-216

- O nitrowaniu 8-hydroksychinoliny rozcieńczonym kwasem azotowym

- On Nitration of 8-Hydroxyquinoline with Dilute Nitric Acid

T. URBĄŃSKI, W. KUTKIEWICZ

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Stwierdzono, że 8-hydroksychinolinę można znitrować do 5,7-dwunitro-8-hydroksychinoliny 1% roztworem kwasu azotowego.

ChO-217

Analiza widmowa aminoalkoholi typu efedryny i produktów pośrednich ich syntezy

Spectrographic Analysis of Ephedrine Like Aminoalcohols and of Their Intermediates

T. URBĄŃSKI, J. LANGE, Cz. BEŁŻECKI

*Katedra Technologii Organicznej II, Politechniki Warszawskiej
Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Wykonano pomiary widm absorpcyjnych w podczerwieni i nadfiolecie czterech aminoalkoholi typu efedryny oraz wszystkich stereochemicznie czystych produktów pośrednich: *cis*- i *trans*-1,2-fenylpropylenu, *cis*- i *trans*-1,2-epoksyfenylpropano-*d,l*-efedryny, *d,l*- ψ -efedryny, *d,l*-izoe-fedryny oraz *d,l*- ψ -izoe-fedryny. Przeprowadzono dyskusję otrzymanych wyników.

ChO-218

Fluorowanie 5-(N-sulfohydroksyloamino)-8-hydroksychinoliny bezpośrednim kwasem fluorowodorowym

- Direct Fluorisation of 5-(N-Sulphohydroxylamino)-8-hydroxyquinoline
with Hydrofluoric Acid

T. URBĄŃSKI, Z. PIASEK

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

- Przez ogrzewanie w odpowiednich warunkach 5-(N-sulfohydroksyloamino)-8-hydroksychinoliny w wodnych roztworach fluorowodoru otrzymano fluorewodorok 5,8-dwuhydroksy-6,7-dwufuorochinoliny. Zbadano widmo powyższego fluorowodoru w podczerwieni oraz zbadano jego charakterystyczne fizyczne dane.

ChO-219

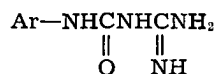
O otrzymywaniu i własnościach N,N_1 -podstawionych
pochodnych mocznika

On Preparation and Properties of Some N,N_1 -Substituted Ureas

T. URBĄŃSKI, B. SERAFINOWA

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej
Zakład Syntezy Leków Instytutu Gruźlicy, Warszawa*

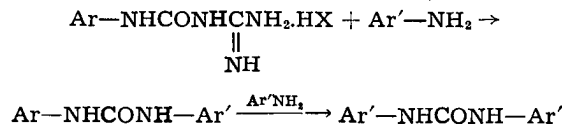
Opracowano syntezę i zbadano własności N_1 -arylo- N_2 -amidynomoczników (I)



Stwierdzono, że powstają one w wyniku hydrolizy kwasami odpowiednich biguanidów, a także wprost z amin i cyjanoguanidyny wobec nadmiaru kwasu mineralnego.

Preparaty zbadano na ich aktywność biologiczną, a szczególności przeciw prątkom gruźlicy, przeciwnowotworową i przeciwmalaryczną.

Stwierdzono, że aromatyczne amidynomoczniki reagują z aminami aromatycznymi dając dwupodstawione pochodne mocznika:



Reakcję powyższą przebadano przy użyciu różnych amin, jak aromatyczne I- i II-rzędowe, alifatyczne I- i II-rzędowe i heterocykliczne.

Sposób ten może stanowić dogodną metodę syntezy N_1,N_2 -dwupodstawionych pochodnych mocznika.

ChO-220

O widmach absorpcji w podczerwieni nitroalkoholi
i ich chlorowcowych pochodnych

On Infra-red Absorption Spectra of Nitroalcohols and
Their Haloderivatives

T. URBĄŃSKI, W. SOBÓTKA, P. GLUZIŃSKI, Z. ECKSTEIN

*Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej i Zakład Syntezy Organicznej
Polskiej Akademii Nauk, Warszawa*

Zbadano widma absorpcji w podczerwieni około 50 nitroalkoholi alifatycznych i ich chlorowcowych pochodnych, mających grupę hydroksylową w pozycji β do grupy nitrowej oraz atomy chloru lub bromu przy węglu grupy nitrowej.

Wszystkie nitroalkohole nie podstawione chlorowcem mają pasmo drgań asymetrycznych grupy nitrowej przesunięte do fal dłuższych, pasma grup hydroksylowych są szerokie, wskazujące na związanie między- i wewnątrzcząsteczkowe wiązaniem wodorowymi. Chlorowce w położeniu β wywierają wyraźny wpływ na przesunięcie pasma absorpcji grupy nitrowej; jest on szczególnie silny przy β, β -dwuchlorowcopochodnych. Oddziaływanie bromu jest intensywniejsze niż chloru. W wielopodstawionych chlorowcopochodnych nitroalkoholi zwężenie pasma grupy -OH wskazuje na zanik wiązań wodorowych.

ChO-221

○ stabilizacji kationów organicznych przez metale

On Stabilization of Organic Cations by Metals

W. WIERZBIĄŃSKA, K. OKOŃ

Wojkowa Akademia Techniczna im. J. Dąbrowskiego, Warszawa

Na przykładzie dostatecznie trwałego kationu pikrylu autorzy zbadali własności stabilizacyjne (nukleofilowe) różnych metali w odniesieniu do kationów organicznych.

Stwierdzono, że niektóre metale eliminują z połączeń pikrylo-pirydyniowych, -pikoliniowych lub -chinoliniowych pirydynę, pikolinę i chinolinę, wytwarzając równocześnie związki metaloorganiczne.

Ponadto stwierdzono, że w niektórych przypadkach metale reagują z połączeniami pikrylo-pirydyniowymi, -pikoliniowymi lub -chinoliniowymi z wytworzeniem odpowiednich kompleksów metaloorganicznych.

Do reakcji użyto soli pikrylo-amoniiowych z różnymi anionami.

ChO-222

Nowa stereospecyficzna metoda syntezy trzeciorzędowych alkoholi terpenowych typu alilowego

The New Stereospecific Method of Synthesis of the Tertiary Terpene Alcohols of Allylic Type

A. ZABZA, H. KUCZYŃSKI

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej i Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław

Opracowano następującą postępowanie dla syntezy trzeciorzędowych alkoholi terpenowych typu alilowego; drugo- trzeciorzędowe terpenowe związki epoksy przeprowadza się najpierw przez ogrzewanie pod ciśnieniem z roztworem dwumetyloaminy w odpowiednie 1,2-dwumetyloamino-alkohole, które pod działaniem wody utlenionej (30%) tworzą N-tlenki. Te ostatnie w przedziale temp. 150°—200° rozkładają się z łatwością, tworząc nienasycone alkohole. Wydajność przekracza 70%.

Ponieważ reakcja otwierania pierścienia oksiranowego przy pomocy dwumetyloaminy, jak też reakcja pirolizy N-tlenków mają przebieg stereospecyficzny, to wychodząc z określonych przestrzennie związków epoksy, otrzymujemy określone przestrzennie alkohole trzeciorzędowe.

Metodę opisaną sprawdzono na d- β -3,4-epoksykowanie i trans-1,2-epoksy-p-mentenie-8(9), otrzymując w przypadku pierwszym d- β -karen-2-ol-4, zaś w drugim trans-p-mentadien-2,8(9)-ol-1.

ChO-223

O działaniu dwutlenku selenu na d-karen-3

On Action of Selenium Oxide on d-Caren-3

W. ZACHAREWICZ, L. BOROWIECKI

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Działając dwutlenkiem selenu na d-karen-3 otrzymano: a) obojętne produkty utlenienia, b) połączenia selenowe.

a) Wśród obojętnych produktów utlenienia wyosobniono:

I) d-karen-3-ol-7 (d-karen-3-ol-10)*), alkohol pierwszorzędowy, nienasycony o stałych fizycznych: t. wrzenia 77–79°/3 mm Hg, $n_D^{20} = 1,4900$, $D_{20}^{20} = 0,9451$, $[\alpha]_D = +119^\circ$, o miłym zapachu kwiatowym. Kwaśny ester 3-nitroftalowy d-karen-3-olu-7 top 148,5–150,5°. Przez utlenienie d-karen-3-olu-7 kwasem chromowym powstaje aldehyd (II) d-karen-3-al-7 (d-karen-3-al-10)*), o stałych: t. wrzenia 75–78°/3 mm. $D_{20}^{20} = 0,9718$, $n_D^{20} = 1,4969$, $\alpha_D = +67,2^\circ$. 2,4-dwunitrofenylohydrazon d-karen-3-olu-7 t. t. 164–165°. Utlenienie d-karen-3-olu-7 nadmanganianem potasu w acetonie (0°) daje glicerynę — d-karen- tri-ol -4,5,7, t. t. 97–99°. Uwodornienie d-karen-3-olu-7, wobec platyny Adamsa, prowadzi do 1-karanolu-7, (1-karanolu-10)*), nasyconego alkoholu I-rzędowego o stałych fizycznych: t. wrzenia 94°/6 mm Hg, $n_D^{15} = 1,4776$, $D_{20}^{20} = 0,9162$, $\alpha_D^{15} = -1^\circ$. 3,5-dwunitrobenzoesan 1-karanolu-7 t. t. 110–110,5°. Kwaśny 3-nitroftalan 1-karanolu-7 t. t. 154–156°. Utlenienie 1-karanolu-7 kwasem chromowym daje aldehyd 1-karanal-7 (1-karanal-10)* o stałych: t. wrzenia 74°/4 mm Hg, $[\alpha]_D = -1,6^\circ$, $n_D^{22} = 1,4781$, ciecz o przyjemnym zapachu, 2,4-dwunitrofenylohydrazon 1-karanalu-7 t. t. 249–250°. Wszystkie powyżej otrzymane związki są związkami nowymi.

b) połączenia selenowe stanowiły ciecz barwy pomarańczowej, o konsystencji miodu. Analiza surowego połączenia selenowego wykazała związek o składzie $C_{20}H_{30}Se$ (sprawdzony kriometrycznie). Przez ogrzanie wyżej otrzymanego selenku z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego otrzymano d-karen-3-ol, o stałych fizycznych identycznych ze stałymi fizycznymi podanymi w p. I niniejszego komunikatu.

*) Słownictwo chemiczne międzynarodowe z roku 1958. Bull. Soc. chim. de France 10, 1205 (1958).

ChO-224

O działaniu dwutlenku selenu na α -pironen

On Action of Selenium Oxyde on α -Pyronene

W. ZACHAREWICZ, A. UZAREWICZ

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń

Działając dwutlenkiem selenu na α -pironen (otrzymany przez izomeryzację allocymenu) powstają: a) węglowodory (produkty izomeryzacji), b) obojętne produkty, c) połączenia selenowe.

a) Wśród węglowodorów, powstałych na skutek izomeryzacji α -pironenu, wyodrębniono dwa związki: I- węglowodór o składzie $C_{10}H_{16}$ o dwu wiązaniach podwójnych (dien) i stałych fizycznych: t. wrzenia 21–23/3,5 mm Hg, $d_4^{20} = 0,8596$, $n_D^{20} = 1,4674$. Budowy tego węglowodoru dotychczas nie zidentyfikowano. II- węglowodór $C_{10}H_{14}$ o charakterze aromatycznym, prehniten.

Dwunitropochodna prehnitenu — t. top. 175–177°.

Dwubromek prehnitenu — t. top. 203–205°C.

b) Obojętne produkty utlenienia posiadały stałe fizyczne: 88–93° pod ciśn. 4 mm Hg, $d_4^{20} = 0,9350$, $n_D^{20} = 1,4980$, barwy cytrynowej, o przyjemnym zapachu. 2,4-dwunitrofenylohydrazon — t. top. ca 110° (nie ostro).

Stosunek wydajności węglowodorów I i II do produktów obojętnych p. (b) (5,5 : 1) dobitnie wykazuje, że działanie dwutlenku selenu na α -pironen prowadzi przede wszystkim do izomeryzacji ostatniego, produkty utlenienia (które są mieszaniną kilku pochodnych) stanowią znikomą ilość.

c) Połączenia selenowe, barwy ciemnowisniowej o konsystencji mazi, łatwo ulegają rozpadowi pod wpływem kwasu octowego lub przez ogrzewanie z etanolemowym roztworem wodorotlenku potasowego, dając węglowodór (II)- prehniten, zidentyfikowany za pomocą dwunitropochodnej, t. top. 176–177° i dwubromku — t. top. 205–207°. Analiza surowych połączeń selenowych wykazała skład $(C_{10}H_{14})_2Se$, wielkość cząsteczki potwierdzono kriometrycznie.

ChO-225

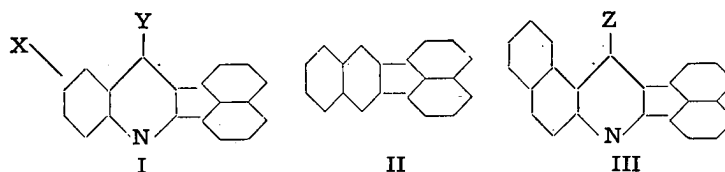
Wpływ niektórych podstawników na krzywą absorpcji w ultrafiolecie związków szeregu 2,3-peri-naftylenochinoliny

The Influence of Some Substituents of 2,3-peri-Naphtylene-Quinoline Skeleton on the UV-Spectra

W. ŻANKOWSKA-JASIŃSKA

Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wykonano pomiary spektrofotometryczne kilku serii związków pochodnych 2,3-perinaftylenochinoliny (I) w zakresie światła ultrafioletowego i widzialnego. Podobieństwo budowy tego związku z 8,9-benzofluorantem (II)



występuje wyraźnie w widmie absorpcyjnym, co stwierdzono przez konfrontację własnych pomiarów z krzywą absorpcji dla wymienionego węglowodoru, wykonaną, przez R. A. Friedela i H. J. Pierce'a [*J. AM. Chem. Soc.* 69, I, 505 (1947)]. Stwierdziłam powtarzalność kształtu krzywych i kilku ekstremów z wartościami λ max. około 237 m μ , 304 m μ i 376 m μ z niewielkimi przesunięciami w kierunku batochromowym oraz zmianami wartości logarytmu molarnego współczynnika ekstynkcji, dla niektórych pochodnych I:

X	Y
H	H, Cl, OH, NH—C ₆ H ₅
CH ₃	NH—C ₆ H ₄ —CH ₃
OCH ₃	NH—C ₆ H ₄ —OCH ₃
OC ₂ H ₅	NH—C ₆ H ₄ —OC ₂ H ₅

Ponadto wykreślone zostały krzywe absorpcji dla pochodnych związku III bogatszego o 1 pierścień benzenowy, a mianowicie 2,3-peri-naftyleno-5,6-benzochinoliny (Z = H, Cl, OH, NH—C₁₀H₇). Stwierdzono tutaj silniejsze przesunięcie w kierunku fal dłuższych.

Dokładna dyskusja widm przeprowadzona będzie w pracy oryginalnej.

ChO-226

The Biogenesis of Porphyrins and Related Compounds

A. W. JOHNSON, E. MARKHAM, R. PRICE AND K. B. SHAW

Department of Chemistry, The University, Nottingham, England

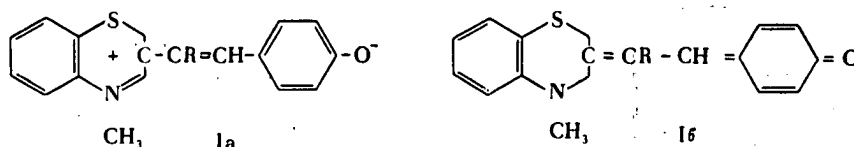
A novel scheme for the polymerisation of pyrroles to I- and III-type porphyrins will be presented. New syntheses of the necessary pyrrole intermediates will be described as well as methods for their conversion to dipyrromethenes and porphyrins. Experiments designed to elucidate the biogenesis of vitamin B₁₂ will also be discussed.

Сольватохромия и пространственные препятствия

А. И. КИПРИАНОВ и Ф. А. МИХАЙЛЕНКО

Институт Органической Химии Академии Наук У.С.С.Р., Киев, СССР

Были изучены спектры поглощения в растворителях разной полярности сольватохромных красителей строения I:



В более полярных растворителях электронное строение молекулы 1 приближается к 1a, в менее полярных к 1b. При переходе от $R = H$ к $R = CH_3$ возникают пространственные препятствия, приводящие к повороту около связи $C-CR$ (соответственно $C=CR$) и к нарушению планарности молекулы. Согласно существующей теории поворот около простой связи в цепи сопряжения (1a) должен смещать полосу поглощения в коротко волновую область спектра, поворот около двойной связи (1b) должен давать противоположный эффект. Действительно, указанная замена водородного атома на метил в воде и в спирте приводит к повышению, а в ацетоне и в хлороформе к углублению цвета.

Явление исследовано на ряде производных 1 в разных растворителях. В каждом случае влияние на поглощение света перехода от $R = H$ к $R = CH_3$ качественно соответствовало ожиданиям.

ChO-228

Eine neue Methode zur Substitution in dem Pyridinring mit Hilfe basischer Reagenzien

K. KOVACS UND T. VAJDA

Institut für Organische Chemie der Universität, Budapest, Ungarn

Einige Derivate des 2-Pyridyl-aethylendiamins sind — als Antihistamine — von grosser pharmakologischer Bedeutung.

Diese Verbindungen sind mit Hilfe verschiedener Verfahren herstellbar, so z.B. durch Umsatz von 2-Aminopyridin mit entsprechend halogenierten tertiären Aminen, oder durch Umsatz des 2-Halogen-pyridins mit entsprechenden Diaminen.

Weil diese obengenannten Verfahren gewissermassen umständlich sind, haben wir eine direkte Substitutionsmethode ausgearbeitet.

Nach dieser neuen Methode lässt sich Pyridin in Gegenwart von metallischem Natrium in siedendem Toluol mit primären Aminen unmittelbar zu 2-Aminopyridin-Derivaten umsetzen. Die durchschnittlichen Ausbeuten betragen 40—70%.

Versuche zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus sind noch in Gange.

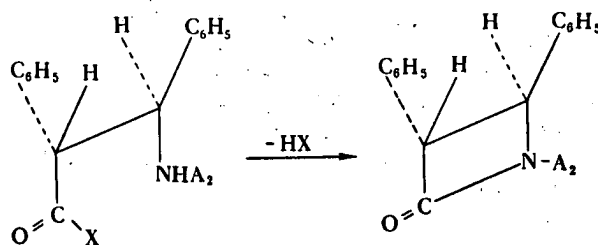
ChO-229

Определение конфигураций α , β -дифенил- β -(N-ариламино)-пропионовых кислот по различной склонности диастереомеров к образованию β -лактамов

Б. КУРТЕВ, Н. МОЛЛОВ, Е. СИМОВА и Ю. СТЕФАНОВСКИ
Софийский Государственный университет, Болгария

Установлено, что этиловые эфиры α , β -дифенил- β -(N-ариламино)-пропионовых кислот (арил = фенил, п-толил или β -нафтил), полученных из оснований шиффа и этилфенилацетата в присутствии безводного хлористого алюминия, обра-

зуют при щелочном гидролизе по две диастереомерные β -ариламинокислоты. Ряд изомеров, синтезированных ранее из оснований шиффа с $C_6H_5-CHM-COONa$, где $M = MgCl, Na$ или Zi , дает при этерификации этиловые эфиры, являющиеся диастереомерами первых эфиров. Тот же ряд β -ариламинокислот легко образует β -лактамы при обработке бензолсульфохлоридом в бензольном растворе (Спасов et alia, Год. Соф. унив., кн. 2-химия, 109, 1956) или хлористым тионилем в диоксановом растворе. В этих условиях β -ариламинокислоты другого ряда остаются почти полностью неизменными. На основании вероятного механизма данных реакций и конформационных представлений принимается, что β -ариламинокислоты, более склонные к образованию β -лактамов, обладают treo-конфигурацией:



$X = Cl$ или $C_6H_5 - SO_3$

ChO-230

Spaltung der Peptidbindungen mit Chlorwasserstoff unter wasserfreie Bedingungen

T. VAJDA

Institut für Organische Chemie der Universität, Budapest, Ungarn

Die Hydrolyse der Proteine mit Säuren wurde schon oftmals untersucht. Einige Versuche mit wasserfreien Säuren sind auch angestellt worden, doch wurden derartigen Versuchen Proteine bekannter Struktur noch nicht unterworfen.

Es wurde der durch Säuren unter wasserfreien Bedingungen bewirkte Abbau einiger Peptide und des Insulins studiert. Zur Ermittlung dessen, welche Peptidbindungen eine Spaltung erlitten, wurden verschiedene Methoden herangezogen.

Die Spaltung der Peptidbindungen bei verschiedenen Modell-Substanzen wurde mit Hilfe der DNP-Methode qualitativ und durch Bestimmung der freigesetzten Aminogruppen quantitativ geprüft.

Die Behandlung des Insulins in wasserfreier Essigsäure mit Salzsäuregas bei 60° verursachte die Spaltung vieler Peptidbindungen. Die N-terminalen Aminosäureresten der Spaltprodukte wurden qualitativ und quantitativ untersucht.

ChO-231

Über die Autooxidation verschiedener Pyrazolone und Pyrazolidindione

S. VEIBEL

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Kopenhagen, Danmark

Die Autooxidation von 4-substituierten 5-Pyrazolonen wurde untersucht. In neutraler Lösung ist das Hauptprodukt das entsprechende bis-Pyrazolon. Diese Reaktion ist von Cuprionen stark katalysiert.

294

In basischer Lösung ist aber das 4-hydroxysubstituierte Pyrazolon das Hauptprodukt der Autooxidation. Der Reaktionsmechanismus in Anwesenheit von Triäthylamin und von Äthylationen wurde untersucht.

Die Untersuchung wurde auf 4-substituierten 3,5-Pyrazolidindionen ausgedehnt. Diese Substanzen werden bedeutend schneller oxidiert als die 5-pyrazolonen. Der Mechanismus der Oxidation ist aber verschieden von dem der Oxidation der 5-Pyrazolone.

Die von Hydrazobenzol katalysierte Oxidation von Butazolidin wurde untersucht.

SEKCJA
CHEMII ANALITYCZNEJ

ChA-1

Oznaczanie fluorantenu w mieszaninach wieloskładnikowych metodą kriometryczną

The Cryometric Determination of Fluorantene in Multicomponent Mixtures

S. BAL

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

W trakcie badań nad procesem wydzielania i otrzymywania fluorantenu z wysokowrzących frakcji smoły koksowniczej konieczne było opracowanie metody analitycznej przydatnej do oznaczania zawartości fluorantenu w mieszaninach węglowodorów aromatycznych. Do rozwiązania tego zagadnienia posłużono się analizą kriometryczną opracowaną przez Ibinga i Eberta. Istotą metody stanowi zmierzenie średniego, rzeczywistego ciężaru drobinowego (M_r) badanej frakcji dowolną metodą oraz kriometryczny pomiar ciężaru drobinowego pozornego (M_p) tejże frakcji z użyciem absolutnie czystego składnika oznaczanego jako rozpuszczalnika. M_r badanych mieszanin oznaczano kriometrycznie z zastosowaniem benzenu jako rozpuszczalnika. Dokładność pomiarów wynosiła $\pm 1\%$. W oznaczeniach M_p osiągnięto dokładność $\pm 2\%$.

Zbadano szereg mieszanin wzorcowych fluoranten-piren. Zmierzone zawartości fluorantenu w tych mieszaninach zgadzają się w granicach błędu doświadczalnego z wielkościami rzeczywistymi. W celu uzyskania szerszego poglądu na przydatność metody oznaczono fluoranten w niektórych frakcjach uzyskanych na drodze rektyfikacji wysokowrzących olejów smołowych. Następnie dodawano do tych samych frakcji znane ilości fluorantenu czystego i analizowano powtórnie. Stwierdzone różnice w zawartościach fluorantenu odpowiadają dodanym ilościom w granicach błędu doświadczalnego.

Obliczenia błędów w wynikach końcowych wskazują, że dokładność oznaczeń jest tym lepsza, im większe zawartości fluorantenu wykazuje badana frakcja. Dlatego oleje niskoprocentowe należy wstępnie rozdestylować wycinając frakcję bogatą we fluoranten i w niej prowadzić oznaczenia.

ChA-2

Potencjometryczne miareczkowanie bizmutu żelazocyjankami alkalicznymi

The Potentiometric Titration of Bismuth by Means of Alkaline Ferrocyanides

H. BASIŃSKA, Z. ORYLSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń

Opracowano metodę potencjometrycznego miareczkowania bizmutu za pomocą żelazocyjanków alkalicznych. W tym celu zbudowano ogniwo z blaszką platynową jako elektrodą wskaźnikową i elektrodą kalomelową jako porównawczą. Siłę elektromotoryczną ogniwa mierzono na potencjometrze lampowym produkcji radzieckiej LP-3. Miareczkowany roztwór zakwaszono kwasem azotowym lub octowym i mieszano mieszadłem elektromagnetycznym. Bieg krzywej miareczkowania jest prawidłowy, z wyraźnym punktem przegięcia. Punkt końcowy miareczkowania obliczano metodą Hahna. Zawartość bizmutu w badanych próbkach wahała się od 0,05 do 0,80 g. Błąd oznaczenia w stosunku do metody wagowej (jako BiOJ) nie przekracza 1%.

Stwierdzono, że podczas miareczkowania soli bizmutu żelazocyjankiem potasowym wytrącał się osad o składzie: $4\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 3\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Jeżeli jednak miareczkować żelazocyjankiem sodowym lub litowym, skład osadu jest zupełnie inny, gdyż odpowiada wzorowi $5\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

ChA-3

O nowej metodzie miareczkowego oznaczania żelazocyjanku potasowego w obecności o-dwuanizydyny jako wskaźnika adsorpcyjnego

New Titration Method of Determination of Potassium Ferrocyanide with o-Dianisidine as an Adsorption Indicator

H. BASIŃSKA, K. PRZYBYSZEWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń

Żelazocyjanki alkaliczne, a zwłaszcza żelazocyjanek potasowy, znajdują szerokie zastosowanie w analizie chemicznej. Stężenie roztworu żelazocyjanku potasowego oznacza się zwykle przez miareczkowanie nadmanganianem potasowym. Metoda ta, na pozór prosta, jest jednak w rzeczywistości kłopotliwa, gdyż zielonkawe zabarwienie żelazocyjanku potasowego utrudnia ostrzejsze uchwycenie końca miareczkowania.

Opracowaliśmy metodę miareczkowego oznaczania żelazocyjanku potasowego za pomocą azotanu srebrowego w obecności o-dwuanizydyny jako wskaźnika adsorpcyjnego. W punkcie równoważnikowym następuje wyraźna zmiana barwy osadu z fioletoworóżowej na niebieską. Miareczkowanie można prowadzić w roztworach obojętnych lub słabo kwaśnych (CH_3COOH i HNO_3). Błąd oznaczenia nie przekracza kilku dziesiątych procentu. Metoda jest prosta, dokładna, szybka i może konkurować z metodą nadmanganometryczną.

Próbowaliśmy również oznaczać tą metodą stężenie żelazocyjanku litowego, jednak wytrącający się w czasie miareczkowania osad peptyzował, w nadmiarze zaś żelazocyjanku litowego rozpuszczał się. Wynika stąd, że żelazocyjanek srebrowy tworzy z żelazocyjankiem litowym rozpuszczalne kompleksy, o czym brak wzmianek w literaturze.

W przypadku miareczkowania azotanu srebrowego żelazocyjankiem sodowym zmiana barwy osadu występowała przedwcześnie. Należy przypuszczać, że i w tym przypadku tworzyły się w pobliżu punktu równoważnikowego złożone żelazocyjanki, łatwiej rozpuszczalne, co uniemożliwiało przeprowadzenie ilościowego oznaczenia.

ChA-4

Miareczkowe oznaczanie toru za pomocą żelazocyjanku potasowego w obecności wskaźników redoks

The Titration of Thorium with Potassium Ferrocyanide Using Redox Indicators

H. BASIŃSKA, K. PRZYBYSZEWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń

Opracowano metodę miareczkowego oznaczania jonów toru za pomocą żelazocyjanku potasowego w obecności wskaźników redoks. Podczas działania żelazocyjanku potasowego na jony toru wytrąca się ilościowo normalny żelazocyjanek torowy ThFe(CN)_6 . Powyższa reakcja stanowiła podstawę opracowanej przez nas metody.

Do roztworu zawierającego od 0,05 do 0,50 g toru, 1 kroplę 1%-owego $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ i kilka kropel odpowiedniego wskaźnika redoks dodawano z biurety mianowany roztwór żelazocyjanku potasowego. W czasie miareczkowania wytrącał się biały osad, przy czym w punkcie równoważnikowym następowała zmiana barwy roztworu z czerwonej na zieloną w obecności o-dwuanizydyny i z fioletowej na zieloną w obecności 3:3'-dwumetylonaftydyny.

Błąd oznaczenia nie przekraczał 1% w porównaniu z metodą potencjometryczną. Metody tej nie można stosować w obecności jonów metali tworzących trudno-rozpuszczalne żelazocyjanki.

ChA-5

Szybka metoda oznaczania miedzi i żelaza w mleku, śmietanie i maśle

The Rapid Method for Determination of Copper and Iron in Milk, Cream and Butter

W. BEDNARCZYK, M. ŁUCZAK, C. BARSKA

Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Opracowano metodę oznaczania miedzi i żelaza w mleku, śmietanie i maśle w oparciu o metodę Krola i Herdera. Sposób postępowania jest następujący: odważa się 50 g mleka albo 25 g śmietany lub 25 g masła. Do odważonej próbki

śmietany i masła dodaje się 10 ml stęż. kwasu solnego (c. wł. 1,19) po uprzednim dodaniu 25 ml wody redestylowanej o 40°C, ogrzewa się 20 min. w temp. 65°—70°C często mieszając i sączy. W przesączu oznacza się miedź i żelazo kolorymetrycznie, miedź za pomocą dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego, żelazo jako rodanek. Oznaczenia wykonuje się w fotometrze Pulfricha. Wykazano błąd metody Krola i Herdera polegający na wykonywaniu oznaczenia żelaza w samej tylko plazmie masła z odrzuceniem frakcji tłuszczowej, zawierającej znaczną część żelaza.

ChA-6

Oznaczanie związków karbonylowych za pomocą
kondensacji z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną
na przykładzie aldehydu octowego

The Determination of Carbonyl Compounds by the Condensation
with 2,4-Dinitrophenylhydrazine — the Acetic Aldehyde

Z. BELLEN

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

W oparciu o własne doświadczenia omówiono główne modyfikacje metod oznaczania związków karbonylowych polegających na przeprowadzeniu reakcji kondensacji z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną. Na przykładzie oznaczania aldehydu octowego opracowano najwłaściwsze sposoby wykonania oznaczeń związków karbonylowych różnymi metodami zależnie od ilości związków karbonylowych oraz rodzaju i zawartości zanieczyszczeń w próbce badanej. Wyzyskano tu metodę wagową polegającą na zważeniu wysuszonego 2,4-dwunitrofenylohydrazonu, metodą miareczkową opartą na oznaczeniu nieprzereagowanej 2,4-dwunitrofenylohydrazyny za pomocą roztworu chloraminy T, oraz metodą fotokolorymetryczną polegającą na zmierzeniu intensywności zabarwienia tworzącego się z produktu kondensacji pod wpływem zasad.

ChA-7

Chromatografia bibułowa kwasów hydroksamowych otrzymanych
z nitroheptanów w celu ich identyfikacji

The Identification of Nitroheptanes by Paper Chromatography

W. BIERNACKI, T. URBAŃSKI

Zakład Syntezy Organicznej PAN, Warszawa

W celu identyfikacji drugorzędowych nitroheptanów będących głównym produktem nitrowania *n*-heptanu tlenkami azotu zastosowano następującą metodę pracy: mieszaninę nitroheptanów (2-nitroheptan, 3-nitroheptan i 4-nitroheptan) utleniało za pomocą KMnO_4 lub O_3 do odpowiednich ketonów (heptanon-2, hepta-

non-3, heptanon-4), które pod działaniem C_6H_5COOH dały: octan amylu, propionian butylu, walerianian etylu i maślan propylu. Estry, te z kolei poddawano działaniu hydroksyloaminy i otrzymane kwasy hydroksamowe chromatografowano na bibule (Whatman nr 1). Otrzymane wartości R_f nie odbiegają od wartości R_f substancji wzorcowych.

ChA-8

Oznaczanie stężeń fenoli w bardzo rozcieńczonych roztworach wodnych po ich wyodrębnieniu i zateżeniu przez ad- i desorpcję na węglu aktywnym

The Determination of Phenols in Dilute Water Solutions by Separation and Concentration of them by Ad- and Desorption on Active Charcoal

S. BURSA

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Szczecin

Najczulsze metody kolorymetryczne pozwalają wykryć ok. 0,001 mg fenoli w wodzie, nie są one jednak dla tych rozcieńczeń dokładne. Stosowana powszechnie metoda oddestylowania „lotnych fenoli” umożliwia oddzielenie ich od innych związków nielotnych, daje jednak niewielki stopień zateżenia. Zastosowana tu metoda polega na wyodrębnieniu fenoli i znacznym zwiększeniu ich stężenia przez prowadzone kolejno ad- i desorpcję na węglu aktywnym. Duże objętości bardzo rozcz. roztworów fenolu przepuszczono przez kolumnę adsorpcyjną badając przesącz. Stwierdzono ilościową adsorpcję. Fenol desorbowano przepuszczając przegrzaną parę wodną pod zmniejszonym ciśnieniem przez kolumnę otoczoną płaszczem grzeijnym. Stosowano różne temperatury desorpcji od 60—220°. Odzyskiwano około 90% fenolu. Przeprowadzono badania mające wyjaśnić przyczyny strat. Są one wynikiem reakcji utleniania fenolu na powierzchni węgla. Uzyskano oddzielenie fenoli od innych źle desorbujących się związków i ok. 500-krotne zateżenie roztworu. Prowadzone są nadal prace nad zmniejszeniem strat i ustaleniem związku nej z nimi poprawki.

ChA-9

Radiochromatografia podwójnej wymiany. Radiometryczne oznaczanie substancji na chromatogramach bibułowych

The Double Exchange Radiochromatography. The Radiometric Determination of Substances on Paper Chromatograms

I. G. CAMPBELL¹⁾, A. Z. BUDZYŃSKI²⁾, Z. J. ZUBRZYCKI

Zakład Radiochemii Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Zakład Ochrony Zdrowia Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

W celu ilościowego oznaczania substancji, rozdzielonych uprzednio za pomocą chromatografii lub elektroforezy na bibule, opracowano metodę, dla której zaproponowano nazwę „radiochromatografia podwójnej wymiany”. Radiometryczne

oznaczenia przeprowadzano na podstawie strącania nierozpuszczalnych soli bezpośrednio na bibule, poddawanych z kolei działaniu radioaktywnego anionu, z którym wytwarzał się inny, bardziej nierozpuszczalny osad odpowiadający geometrią pierwotnej plamie na chromatogramie. Zbadano kationy II i III grupy, fosforany nieorganiczne, kwasy tłuszczowe, glukozo-1-fosforan i inne związki. Przedstawiono zależności pomiędzy ilością substancji zawartej w plamie a takimi parametrami plamy, jak radiometrycznie oznaczona długość, całkowita aktywność oraz aktywność szczytowa. Opracowano aparaty własnej konstrukcji do pomiarów rozkładu aktywności na radiochromatogramach lub radioelektroferogramach bibułowych.

ChA-10

O błędzie przypadkowym w chromatografii bibułowej kationów

The Accidental Error in Paper Chromatography of Cations

E. CHOLEWA, A. ROKOSZ

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
Kierownik: prof. dr W. Jakób

Stosunek drogi przebytej przez środek masy plamy do drogi przebytej przez eluent, oznaczany zwykle symbolem R_f , ma — jako wielkość charakterystyczna — istotne znaczenie w identyfikacji chromatograficznej substancji. Jednakże powtarzalność R_f w różnych doświadczeniach nie jest duża. Stąd też niektórzy badacze kwestionują przydatność R_f jako wskaźnika opóźnienia środka masy plamy w chromatografii bibułowej [de Verdier C. H. Agren G., *Acta Chim. Scand.*, 2, 783 (1948); Pratt J., Auclair J. L., *Science*, 108, 213 (1948)]. Podejmowano również próby zastąpienia wartości R_f jako wskaźnika opóźnienia środka plamy, wskaźnikami odnoszącymi się do czoła lub końca plamy (Lederer M., *Chromatography*, Amsterdam 1957).

Zbadano powtarzalność wskaźników opóźnienia czoła, środka masy i końca plamy, oraz powtarzalność kształtu plamy. Jako miarę wielkości błędu przypadkowego przyjęto odchylenie standardowe (s) obliczone według wzoru

$$s = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{2n}}$$

(gdzie n oznacza liczbę podwójnych oznaczeń), na podstawie różnic (d_i) w wartościach wskaźnika opóźnienia lub kształtu plamy, otrzymanych na dwóch identycznych chromatogramach, wykonanych równocześnie w tej samej komorze. W ten sposób eliminowano wpływ czynników systematycznych na powtarzalność wartości wskaźnika.

Na przykładzie soli manganu, kobaltu i miedzi stwierdzono, że powtarzalność wskaźników opóźnienia czoła i środka plamy jest w przybliżeniu jednakowa dla różnych substancji i wyraża się odchyleniem standardowym $s = 0,007545$ (opartym na 90 stopniach swobody). Powtarzalność wskaźnika opóźnienia końca plamy jest różna dla różnych substancji.

ChA-11

Spektrofotometria uogólniona w analizie układów dwuskładnikowych

The Generalized Spectrophotometry in Two Components System

D. CIECIERSKA — STOKŁOSA, K. GORCZYŃSKA

J. ŚWIĘTOSŁAWSKA, H. WAŁĘDZIAK

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Spektrofotometria uogólniona obejmuje dwa ogólne zespoły układów równań (I, II), na podstawie których można wyznaczać stężenia (c_1 , c_2) obu składników. Współczynniki absorpcji (a_1 , a_2) muszą spełnić jednak warunki charakterystyczne dla każdego układu równań:

$$(I) \quad \begin{aligned} A_{mpg} &= (c_1 a_{1pg} - c_2 a_{2pg}) b \\ A_{mqh} &= (c_1 a_{1qh} - c_2 a_{2qh}) b \end{aligned} \quad \text{Układ zazwyczaj stosowany;}$$

Przypadki szczególne:

a) $p = q$; $g \neq h$; b) $p \neq q$; $g = h$; c) $p \neq q$; $g = h$.

$$(II) \quad \begin{aligned} A_{mpg} - A_{mqh} &= c_1(a_{1pg} - a_{1qh})b + c_2(a_{2pg} - a_{2qh})b \\ A_{mri} - A_{msj} &= c_1(a_{1ri} - a_{1sj})b + c_2(a_{2ri} - a_{2sj})b \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Układ stosowany w metodzie} \\ \text{zastępczych współczynników} \\ \text{absorpcji} \end{array}$$

Przypadki szczególne: a) $p = q = r = s$; $g \neq h \neq i \neq j$; b) $p \neq q \neq r \neq s$; $g = h = i = j$; c) $p \neq r \neq q \neq s$; $g \neq h \neq i \neq j$ i inne.

Oznaczenia: A_m — wartość absorpcji roztworu badanego; b — grubość warstwy absorbującej; g, h, i, j — pomiarowe długości fali; p, q, r, s — parametry określające stan równowagi układu, np. pH środowiska, temperatura, czas i inne.

ChA-12

Badania węglowodanów występujących w miodach spadziowych i kwiatowych

The Studies of Hydrocarbons from the Honeydew and Floral Honey

J. CURYŁO

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Lublin

Celem pracy jest wykrycie ewentualnych różnic jakościowych i ilościowych w węglowodanach u miodów spadziowych i kwiatowych. Mają one dać podstawę do klasyfikacji.

Miód rozdzielano na węglu aktywnym wymywanym 15%-owym etanolem. Poszczególne frakcje rechromatografowano następnie na kolumnie wypełnionej proszkiem celulozowym Whatman standard (elucja n -butanol + 1% amoniaku). Identyfikację jednorodności poszczególnych frakcji wykonywano metodą chromatografii bibułowej spływowej lub krążkowej. Używano następujących mieszanin rozwijających: n -butanol, kwas octowy, woda (4:1:5) i n -butanol, pirydyna, woda (3:2:1,5).

Do wywoływania używano testów: trójfenylotetrazolowego i antronowego. Jednorodne frakcje odparowywano i cukry identyfikowano przez otrzymanie pochodnych oraz odbudowę.

ChA-13

Analiza spektralna metodą przesypu

The Spectral Analysis by the Powder Sifting Method

J. CZAKOW

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Minczewski*

Opracowano technikę przesypu spektrograficznych próbek proszkowych w łuku ciągłym i przerywanym z zastosowaniem miedzianej, trójdzielnej elektrody sitowej. Stwierdzono wysoką wykrywalność metody, przeciętnie o rząd wielkości wyższą niż w analizie z kraterów, jak również ok. 3 razy zwiększoną precyzję. Próbki wzbudzone z zastosowaniem zwykłych, nieco zmodyfikowanych generatorów. Omówiono czynniki wpływające na przesyp, do których m.in. należą: 1 — temperatura elektrod, 2 — wielkość i rozmieszczenie otworków w elektrodzie sitowej, 3 — rodzaj wyładowań elektrycznych, 4 — atmosfera otaczająca elektrody, 5 — rodzaj próbki.

Przytoczono krzywe wpływu halogenków alkaliów na wzbudzenie widma wanadu w przesypie. Stwierdzono zmianę charakteru widma na bardziej łukowy ze wzrostem liczby atomowej i ilości potasowca oraz pośredni wpływ anionów halogenków na przykładzie wzbudzenia widma wanadu.

ChA-14

Chromatograficzny rozdział cyklicznych peptydów oligomerów kaprolaktamu

The Paper Chromatography of Cyclic Peptides-Oligomers of Caprolactam

K. CZEREPKO

*Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok
Kierownik: zast. prof. lek. J. Popowicz*

Stosując metodę wstępującą rozdzielono na bibule Whatman nr 1 cykliczne oligomery kaprolaktamu o ogólnym wzorze $(C_6H_{11}NO)_n$ ($n = 1-5$). Do rozdziału zastosowano wodne roztwory różnych soli, wyzyskując zachodzące na bibule efekty wysalania rozdzielanych peptydów (salting-out method). Do wywoływania zastosowano alkoholowy roztwór $KBiJ_4$ w modyfikacji własnej (*Mikrochim. Acta*, 1958) oraz odpowiednio przyrządzony roztwór $KSbJ_4$.

Otrzymuje się na żółtym tle czerwone lub brunatne plamy odpowiednich połączeń pochodnych kaprolaktamu i jego cyklicznych oligomerów.

Metoda pozwala na identyfikację cyklicznych produktów, otrzymywanych podczas ekstrakcji technicznego polikaprolaktamu.

ChA-15

Argentometryczne oznaczanie 2-merkaptobenzotiazolu w produkcie surowym

The Argentometric Determination of 2-Mercaptobenzthiazol in the Raw Product

W. CZERWIŃSKI

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano zmodyfikowaną argentometryczną metodę oznaczania 2-merkaptobenzotiazolu w surowym produkcie, otrzymywanym przez kondensację aniliny z dwusiarczkiem węgla oraz siarką w autoklawach. Oznaczanie polega na miareczkowaniu potencjometrycznym acetonowego roztworu próbki za pomocą alkoholowych roztworów 0,1 azotanu srebrowego i 0,1 amoniaku. Powyższe roztwory dodaje się kolejno z dwóch biuret jednakowymi porcjami po 0,1 ml, rozpoczynając od roztworu azotanu srebrowego. Stosuje się elektrody szklaną oraz chlorosrebrową.

Powyższy sposób postępowania eliminuje wpływ obecności karbanilidu, mogącego występować jako zanieczyszczenie. Nie przeszkadzają również dwumerkapto-benzotiazol, dwufenyloguanidyna, obecność nieprzereagowanych substancji wyjściowych oraz praktycznie biorąc obecność ubocznie powstających żywic.

Zaletą metody jest krótki czas trwania oznaczenia oraz dobra powtarzalność i dokładność, pozwalając na wyzyskanie jej do kontroli procesu.

ChA-16

Polarografia w ciekłym amoniakacie LiClO_4

The Polarography of Liquid Ammonia Solution of Lithium Perchlorate

M. DĄBKOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Ciekły $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ można stosować w polarografii jako roztwór podstawowy w granicach potencjałów od $-0,2$ V do $-1,7$ V względem wewnętrznej anody rtęciowej. Zbadano polarograficznie szereg depolaryzatorów nieorganicznych, stosując katodę kroplową oraz anodę rtęciową spoczynkową lub anodę Pb/PbSO_4 .

Stwierdzono, że zależność pomiędzy wartością prądu dyfuzyjnego a stężeniem roztworów badanych substancji w $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ jest dla wielu związków liniowa. Dobrze wykształcone fale polarograficzne uzyskano dla Cu^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , JO_3^- , IN^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} .

Z jonów tych chrom daje falę tylko przy bardzo małych czułościach galwanometru ze stęż. roztworów ($E_{1/2} \sim 1,6$ V), natomiast inne polarografy wyraźne i łatwe do interpretacji otrzymywano przy czułości galwanometru 1:30, 1:50; czułość 1:10 i większe nie są dogodne do oznaczeń w $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ze względu na duże trudności usuwania zanieczyszczeń śladowych bezwodnego LiClO_4 .

ChA-17

Polarograficzne oznaczanie cynku w ciekłym amoniakacie nadchloranu litu

The Polarographic Determination of Zinc in Liquid Ammonia Solution of Lithium Perchlorate

M. DĄBKOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Kation cynku można oznaczać polarograficznie w ciekłym bezwodnym $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ($E_{1/2 \text{ Zn}}$ wynosi około $-1,3$ V). Badano różne sole cynku i stwierdzono, że niektóre aniony deformują polarogram cieczy podstawowej; najlepiej wykształcone fale uzyskano podczas badania roztworów $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, ZnCO_3 , ZnSO_4 i ZnCl_2 w ciekłym amoniakacie nadchloranu litu.

Stwierdzono liniową proporcjonalność prądu dyfuzyjnego do stężenia roztworów oraz obliczono iloczyny rozpuszczalności stosowanych soli cynku w ciekłym amoniakacie nadchloranu litu w temp. 20° .

ChA-18

Dwufotoogniowy układ fotometru płomieniowego do jednoczesnego oznaczania dwu potasowców

Two Photocell Flame Photometer for Simultaneous Determination of Two Alkali Metals

J. DOBROWOLSKI, K. CHMIELEWSKI

Zakład Biochemii Wyższej Szkoły Rolniczej, Szczecin

Katedra Chemii Ogólnej Pomorskiej Akademii Medycznej, Szczecin

Opracowano metodę płomieniowo-fotometrycznego oznaczania dwu potasowców w roztworze, przy czym jeden składnik brano w dużym nadmiarze. Do tego celu posłużyło dwufotoogniowe urządzenie, w które zaopatrzone fotometr płomieniowy. Dodatkowe fotoogniwo z filtrami zmiennymi umieszczono pod kątem 90° do osi optycznej fotometru. Naprzeciw ustawiono reflektor ogniskujący emitowaną przez płomień wiązkę światła. Obydwa fotoogniwa sprzężono w obwód za pomocą przełącznika pozwalającego na pracę z każdym fotoogniwem z osobna oraz z obydwojema łącznie. Ustalono z użyciem fotoogniwa głównego wychylenia galwanometru dla czystych roztworów potasu, sodu i litu w ten sposób, że dla każdego pier-

wiastka wykonano pomiary pięciu roztworów o stężeniach od 0,0010 do 0,0050 mg/ml. Następnie badano mieszaniny dwuskładnikowe we wszelkich kombinacjach potasu, sodu i litu. Przygotowano sześć serii, każda składająca się z pięciu roztworów. W skład każdej serii wchodził potasowiec o małym stężeniu miarowo wzrastającym w każdym następnym roztworze danej serii. Drugi potasowiec znajdował się zawsze w nadmiarze, przy tym stosunek obu pierwiastków był nie mniejszy niż 1:10. Do pomiarów składnika rozcieńczonego służyło główne fotoogniwo. Składnik stężony mierzono na fotoogniwie pobocznym przysłoniętym blendą irysową i odpowiednim filtrem. Ponadto wykonywano ciągłe pomiary przy prądach fotoelektrycznych sumujących się, tzn. po zgodnym połączeniu obu fotoogniw. Z uzyskanych wartości wychyleń galwanometru wykreślono sześć nomogramów po dwa dla każdego z trzech potasowców. Nomogramy te pozwalają oznaczyć każdy potasowiec znajdujący się w roztworze wobec nadmiaru drugiego. Nomogram wykreślano w oparciu o trzy kolumny liczb. Na pierwszej linii pionowej (A) wyznacza się wartości wychylenia galwanometru dla czystego potasowca, na drugiej równoległej (B) wychylenie spowodowane obu składnikami. Odpowiednie wartości równoległych linii łączy się wachlarzowato ułożonymi prostymi i na nich wyznacza się punkty odpowiadające wychyleniom galwanometru przy pomiarze roztworu dwuskładnikowego na fotoogniwie głównym. Punkty te leżą na prostej, która stanowi doświadczalnie sporządzony nomogram. Podczas oznaczania dwuskładnikowych roztworów uzyskaną wartość wychylenia galwanometru wykazuje się na nomogramie i punkt ten łączy się z prostą (A) równoległą do najbliższej z wachlarzowatych. Przecięcie z prostą (A) będzie szukaną wartością wychylenia galwanometru.

Jak wykazują konkretne pomiary, w przypadkach dowolnych kompozycji dwu składników roztworów różnica odczytu pomiędzy właściwym wychyleniem galwanometru a obliczonym za pomocą nomogramu wynosi średnio ± 10 mm, gdy zwykły pomiar wobec nadmiernej ilości jednego ze składników jest w ogóle niemożliwy. Jeżeli stosunek jonu o małym stężeniu do jonu w nadmiarze jest bliski zakresów, dla których sporządzono nomogram, w pomiarze osiąga się wyższą dokładność, błąd względny nie przekracza $\pm 1\%$. Korzystanie z nomogramu pozwala na jednoczesne oznaczenie dwu potasowców w roztworze bez ich rozdzielania.

ChaA-19

Badania nad niektórymi własnościami mikroelektrody bizmutowej

The Studies on Some Properties of the Bismuth Microelectrode

Z. DOLIŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

- Kilku autorów, szczególnie Schwäbe, podkreślało zalety elektrody bizmutowej w obszarze silnie alkalicznym ($\text{pH} > 9$), gdzie praktyczna stosowalność ogólnie używanych elektrod jest żadna lub bardzo ograniczona. Odnosi się to przede wszystkim do elektrody szklanej i antymonowej. Natomiast elektroda bizmutowa ma w tym obszarze przebieg prostoliniowy, reaguje czujnie i dużymi skokami potencjałów na zmiany pH. Potencjał jej ustala się bardzo szybko. Wystarczy:

bowiem odczekać tylko 2—3 min. przy pomiarze pH, a 30 sec. podczas wykonywania miareczkowania metodą potencjometryczną.

Do pomiarów stosowano mikroogniwo konstrukcji Kamieńskiego z mikroelektrodą bizmutową jako wskaźnikową i elektrodą kalomelową n/10 jako odniesieniową. Opisano szczegółowo sporządzanie mikroelektrody Bi. Pomiary potencjałów wykonywano z pomocą elektrometru Lindemanna. Naczynko pomiarowe utrzymywano w temp. 20°C (termostat). Roztwór tuż przed pomiarem nasycano 2 min. powietrzem, oczyszczonym od CO₂.

Badano wpływ różnych czynników na własności mikroelektrody bizmutowej, jak np.: odtwarzalność potencjałów, zależność funkcjonalna $E = f(\text{pH})$, współczynnik $\Delta E/\Delta \text{pH}$, czułość na zmiany koncentracji kwasów i zasad organicznych w roztworach wodnych i alkoholowo-wodnych itd.

Ustalono następujące własności mikroelektrody bizmutowej:

1) zadowalającą odtwarzalność potencjałów uzyskuje się przez szlifowanie jej na płytce kwarcowej;

2) ruch roztworu tylko w małym stopniu wpływa na jej potencjał; przy stałej szybkości strumienia roztworu SEM ogniwa: Bi(0,1 n KCl) Hg. Hg₂Cl₂/0,1 n KCl jest stała;

3) w wodnych roztworach buforowych dla zakresu pH 3—12 wykazuje liniową zależność $E = f(\text{pH})$. Dla badanej elektrody ustalono następujące równanie: $E = 0,055 \text{ pH}$;

4) obliczono współczynnik $\Delta E/\Delta \text{pH} = 0,056 \text{ V}$;

5) reaguje czule na zmiany koncentracji kwasów i zasad organicznych w roztworach wodnych i alkoholowo-wodnych; roztwory kwasów wywołują szybszą i większą zmianę potencjałów niż roztwory zasad o analogicznym stężeniu;

6) roztwory soli obojętnych wywierają niewielki wpływ na wartość potencjału elektrody, przy czym wyraźniej obserwuje się przesunięcia ku wartościom bardziej ujemnym w kwaśnym zakresie pH;

7) substancje utleniające przesuwają nieraz znacznie potencjał mikroelektrody ku wartościom bardziej dodatnim, natomiast redukujące ku bardziej ujemnym; te ostatnie działają znacznie słabiej.

Badania powyższe potwierdzają wyniki innych autorów, którzy podkreślili zalety elektrody Bi. Nadaje się ona przede wszystkim do miareczkowania potencjometrycznego.

ChA-20

Przykład zastosowania mikroelektrody bizmutowej do miareczkowania potencjometrycznego

The Application of the Bismuth Microelectrode in the Potentiometric Titrations

Z. DOLIŃSKI

Katedra Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Badania kilku autorów wykazały, że do miareczkowania potencjometrycznego alkaloidów można stosować elektrodę szklaną lub antymonową. W porównaniu z tymi elektrodami mikroelektroda bizmutowa wykazuje lepszą przydatność do

miareczkowania w obszarze alkalicznym (pH 9—14). Celem pracy było sprawdzenie przydatności mikroelektrody bizmutowej jako elektrody wskaźnikowej w mikrokrogniwie konstrukcji Kamieńskiego do potencjometrycznego miareczkowania chlorowodoru hioscyjaminy w roztworach mieszanych.

Miareczkowania prowadzono w następujących warunkach: stosowano mikroogniwo Bi/0,1 n KCl/Hg·Hg₂Cl₂/0,1 n KCl oraz elektrometr kwadrantowy Lindemanna; używano roztworów ok. 0,005 n alkoholowo-wodnych (30% i 80% obj.) i alkoholowo-benzynowo-wodnych (73,9% alkoholu, 19,6% benzyny o t. wrz. 65—85°, 6,5% wody) chlorowodoru hioscyjaminy oraz ok. 0,01 n wodorotlenku sodowego i kwasu solnego. Miareczkowano bezpośrednio sól alkaloidu odpowiednim roztworem wodorotlenku sodu lub pośrednio, tzn. do soli alkaloidu dodawano stosowny roztwór wodorotlenku sodu, a jego nadmiar odmiareczkowano roztworem kwasu solnego. Zmiany potencjału wskaźnikowej mikroelektrody bizmutowej odczytywano w 30 sec. po każdorazowym dodaniu porcji roztworu miareczkującego. Mikroelektrodę bizmutową szlifowano stale w ten sam sposób w ciągu 2—3 min. przed każdym miareczkowaniem. Temperatura otoczenia wahała się ok. 20° ± 1°.

Na podstawie przeprowadzonych miareczkowań stwierdzono, że można precyzyjnie oznaczyć ilościowo niewielkie ilości soli alkaloidowej (2,5—4,5 mg). Najlepiej wykształcone i stromo przebiegające krzywe miareczkowania potencjometrycznego uzyskano w roztworze 80% obj. wodnym etanolu.

ChA-21

Rozdzielanie ziem rzadkich na anionitach

The Separation of Rare Earth Elements on Anion Exchangers

R. DYBCZYŃSKI

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu prof. dr J. Minczewski*

Badano możliwości rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich na anionitach silnie zasadowych. Stwierdzono, że jony lantanowców są zatrzymywane przez anionit Amberlit IRA-400 w formie wersenianowej, skąd można je desorbować przez obniżenie pH roztworu. W oparciu o znane wartości stałych trwałości kompleksów lantanowców z EDTA wykazano, że reakcja ta powinna się nadawać do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich metodą chromatografii kolumnowej. Optymalne warunki prowadzenia procesu ustalono na drodze pomiarów współczynników podziału poszczególnych lantanowców z użyciem wskaźników promieniotwórczych. Badania kolumnowe wykazały, że możliwe jest wydajne rozdzielanie śladowych ilości lekkich ziem rzadkich, przy czym kolejność wymywania jest odwrotna niż w przypadku elucji ziem rzadkich czynnikami kompleksującymi z kolumn kationitowych.

ChA-22

Czujniki elektryczne I.N. jako detektory w chromatografii gazowej

The Electrical Gas Detectors I.N. in Gas Chromatography

J. J. GŁOGOCZOWSKI, M. CELARY

Zakład Geochemii Instytutu Naftowego, Kraków

W Instytucie Naftowym opracowano w latach ubiegłych kilka typów czujników elektrycznych do analizy gazu, opartych na pomiarze przewodnictwa cieplnego gazu lub na pomiarze ciepła spalania gazów palnych (Dobrzyniecki, Kmieccki; Zakrocki, Szura). Czujniki te wyzyskano do skonstruowania szeregu urządzeń służących do oznaczania małych stężeń węglowodorów lub innych gazów palnych w powietrzu (metynomierz górniczy, eksplozometr i inne).

Ostatnio przeprowadzono próbę zastosowania tych czujników jako detektorów w analizie chromatograficznej gazowej. Zbadano szczegółowo charakterystykę pracy tych detektorów, używając jako mieszanki wzorcowej — propanu technicznego zawierającego: metan, etan, propan, butan i *n*-butan, zaś jako gazu nośnego — powietrza. Kolumnę chromatograficzną wypełniono nośnikiem krzemionkowym krajowym, zwilżonym 20%-owym dwubutyloftalanem.

Stwierdzono pełną sprawność czujnika tego typu jako detektora w analizatorach chromatograficznych.

ChA-23

Analizatory chromatograficzne gazów IN-3 i IN-4

The Chromatographic Gas Analysers IN-3 and IN-4

J. J. GŁOGOCZOWSKI, T. SZURA, M. CELARY

Zakład Geochemii Instytutu Naftowego, Kraków

Opracowano dwa typy analizatorów chromatograficznych do analizy gazów. Przeznaczone są one do analiz gazu ziemnego propanu technicznego, gazu kokso-wniczego i innych mieszanin gazowych zawierających H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 oraz węglowodory nasycone i nienasycone do C_4 .

Konstrukcję analizatorów oparto zasadniczo na analizatorach standardowych. Janaka, zakres ich zastosowań jest podobny. Jako gaz nośny stosuje się dwutlenek węgla, jako detektor służy azotometr wypełniony roztworem KOH. Kolumny wypełniono węglem aktywnym lub nośnikiem krzemionkowym krajowym, zwilżonym 20%-owym dwubutyloftalanem. Dolna granica wykrywalności dochodzi do 0,05% bezwzględnej zawartości składnika.

ChA-24

- Oznaczanie śladowych zawartości kadmu i fosforu w azotanie uranylu
- The Determination of Trace Amounts of Cadmium and Phosphorus in Uranyl Nitrate

H. GOŁKOWSKA

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Minczewski*

Opracowano spektrofotometryczną metodę oznaczania śladowych zawartości kadmu i fosforu w azotanie uranylu. Do oznaczania kadmu wyzyskano reakcję kadmu z ditizonem. Ekstrakcję kadmu prowadzono roztworem ditizonu w CCl_4 . Uran kompleksowano węglanem amonu. Oznaczano 0,1–10 μg kadmu obok 1 g azotanu uranylu. Maksymalny błąd względny w zakresie 1–10 μg Cd nie przekracza 5%, zaś dla 0,1 μg nie przekracza 10%. Zbadano wpływ przeszkadzających metali, jak Ag, Cu, Bi, Al, Hg, Ni, Fe, Pb, Zn, Co i stwierdzono, że nie wpływają one na oznaczanie kadmu (błąd $\pm 3\%$).

Fosfor oznaczono metodą błękitu molibdenowego. Żółty heteropolikwas ekstrahowano alkoholem amylowym i redukowano do błękitu chlorkiem cynawym. Oznaczano 0,1–10 μg P obok 1 g azotanu błędem nie przekraczającym 10%. Uran w metodzie tej nie przeszkadza. Pierwiastki: Al, Fe, Co, Ni, Zn, Cd w ilościach 15-krotnie większych od zawartości kadmu powodują błąd $\pm 6\%$, zaś Cu, Pb, Ag, Bi — błąd $\pm 20\%$.

ChA-25

Zastosowanie procesów elektrochemicznych do chromatograficznego rozdzielania jonów

The Application of Electrochemical Processes for Chromatographic Separation of Ions

A. GÓRSKI

Zakład Metaloznawstwa Politechniki, Warszawa

Metody chromatograficznego rozdzielania jonów polegają na wyzyskaniu różnic w iloczynach rozpuszczalności tworzących się na adsorbentach soli lub różnic we współczynnikach wymiany jonów, wreszcie we współczynnikach podziału jonów między dwa rozpuszczalniki.

W poszukiwaniu innych przyczyn rozdziału chromatograficznego jonów zwrócono uwagę na możliwość wyzyskania różnic we własnościach elektrotechnicznych jonów. Udało się wykazać, że różnice te mogą stać się podstawą rozdzielenia chromatograficznych jonów.

ChA-26

Chromatografia redukcyjna kationów na cienkich warstwach metali

The Reduction Chromatography of Cations on Small Metal Layers

A. GÓRSKI, H. GÓRSKA

Zakład Metaloznawstwa Politechniki, Warszawa

Badano warunki rozdzielania chromatograficznego kationów na nośnikach powlekanych cienkimi warstwami czynnych metali.

Zbadano wzajemny wpływ jonów, składy elektrolitów, parametry geometryczne i wreszcie możliwości zastosowania pomiaru potencjometrycznego do śledzenia procesu chromatografii redukcyjnej.

ChA-27

Chromatografia redukcyjna kationów

The Reduction Chromatography of Cations

A. GÓRSKI, E. KŁOCZKO

Zakład Metaloznawstwa Politechniki, Warszawa

Badano warunki rozdzielania chromatograficznego kationów na kolumnach wypełnionych sproszkowanymi metalami metodami chromatografii klasycznej i czołową.

Badano zależność zmian pomiędzy stężeniem metalu przechodzącego do roztworu a stężeniem metalu wydzielanego, skład roztworów elektrolitów oraz wzajemny wpływ rozdzielanych metali.

ChA-28

Chromatografia elektrolityczna jonów

The Electrolytic Chromatography of Ions

A. GÓRSKI, J. MOSZCZYŃSKA

Zakład Metaloznawstwa Politechniki, Warszawa

Zbadano kilka układów elektrolitycznych. Badano warunki chromatograficznego rozdzielania w różnych układach elektrodowych niektórych kationów.

Przeprowadzono próby kontroli chromatograficznego wydzielania jonów na drodze pomiaru natężenia prądu i zmian potencjałów elektrod.

ChA-29

• Szybka metoda oznaczania B_2O_3 w szkłe za pomocą słabego źródła powolnych neutronów

• The Rapid Method of Determination of B_2O_3 by Means of a Source of Slow Neutrons

J. F. GRĘBSKI, K. CZAPKIEWICZ

Katedra Ceramiki Politechniki, Warszawa

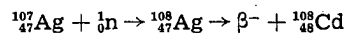
Dział Szkolenia Instytutu Badań Jądrowych, Warszawa

Zakłady Wytwórcze Lamp Elektrycznych im. Róży Luksemburg, Warszawa

Zwykle metody oznaczania B_2O_3 w szklach (metoda oznaczania z użyciem gliceryny lub mannitu albo przez destylację boranu metylowego) są uciążliwe i długotrwałe.

Wysoki przekrój czynny boru na absorpcję powolnych neutronów (763 barny) w porównaniu z innymi pierwiastkami występującymi w szkłe [Si — 0,16 b, O — 3,68 b (15 eV), Ca — 0,43 b, Na — 0,47 b] nasunął myśl Martelly i Süe (1946), że można tą drogą oznaczać zawartość boru w szkłe. Pierwsze badania przeprowadził Govaerts (1950).

Źródło neutronów Ra + Be zawierające około 40 mC Ra znajduje się w bloku parafinowym o średnicy i wysokości równej 29 cm. Obok niego, w bloku, stawia się naczynko aluminiowe o wysokości 45 mm, średnicy zewnętrznej 20 mm i grubości ścianek 0,8 mm. Do połowy wypełnia się je sproszkowanym szkłem przesianym przez sito niemieckie nr 20, kładzie blaszkę srebrną (detektor) o grubości 1 mm i średnicy 16 mm i przykrywa sproszkowanym szkłem do wierzchu naczynka. Czas naświetlania neutronami wynosi 20 min. Przebiega reakcja:



Czas połowicznego zaniku promieniotwórczego $^{108}_{47}\text{Ag}$ wynosi 2,3 min.

Po ukończonym naświetlaniu wyjmuje się aktywną blaszkę srebrną z naczynka, czyści od szkła i umieszcza pod okienkiem licznika Geigera i Müllera. Czas tej operacji 1 min. Impulsy liczy się w ciągu 5 min. Czas trwania jednego oznaczenia nie przekracza więc 40 min.

Wyniki odczytuje się na krzywej uzyskanej z pomiarów dla szkieł wzorcowych. Konieczne jest bardzo staranne zachowanie tych samych warunków geometrycznych i czasu trwania poszczególnych operacji w czasie oznaczania.

Dokładność oznaczeń:

przy zawartości 0 — 0,5% B_2O_3 w szkłe wynosi $\pm 0,10\%$ B_2O_3

„ „ 0,5 — 4,0% „ „ „ „ $\pm 0,23\%$ „

„ „ 4,0 — 10,0% „ „ „ „ $\pm 0,49\%$ „

Obecnie prowadzone są dalsze badania nad wpływem stopnia uziarnienia proszku szkła i nad wpływem zmian warunków geometrycznych na dokładność tego oznaczenia.

ChA-30

Merkurometryczne miareczkowanie za pomocą wskaźników utleniająco-redukcyjnych

The Mercurimetric Titration with Redox Indicators

Z. GREGOROWICZ

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Gliwice

Wskaźniki redoksowe w objętościowej analizie strąceniowej znalazły zastosowanie po raz pierwszy w argentometrii [Erdey L., Buzas I., Vigh K., *Talanta*, 1,377 (1958); Erdey L., Vigh K., Polós L., *Talanta*, w druku; Erdey L., Polós L., Gregorowicz Z., *Talanta*, w druku]. Wysoki potencjał normalny systemu redoks $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ (+ 0,80 V) bądź $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ (+ 0,91 V) umożliwia stosowanie w merkurometrii wskaźników utleniająco-redukcyjnych zamiast dotychczas używanych adsorpcyjnych lub strąceniowych. W merkurometrycznej analizie objętościowej w metodach strąceniowych oraz opartych na powstawaniu związków mało zdysocjowanych octan zasady błękitu wariaminowego (octan 4-amino-4-metoksy-dwufenylaminy) zachowuje się jako wskaźnik utleniająco redukcyjny o potencjale normalnym + 0,71 V. Pod działaniem słabego utleniania minimalnym nadmiarem jonów Hg_2^{2+} lub Hg^{2+} w punkcie równoważnikowym, w obszarze pH = 2–6, daje on produkt intensywnie błękitny. Oznaczano jony chlorkowe, bromkowe, cyjankowe, szczawianowe, fosforanowe i inne.

ChA-31

Wskaźniki utleniająco-redukcyjne w analizie kolorymetrycznej śladów

The Redox Indicators in the Colorimetric Analysis of Traces

Z. GREGOROWICZ

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Gliwice

Wskaźnik utleniająco-redukcyjny chlorowodorek zasady błękitu wariaminowego BW (chlorowodorek 4-amino-4'-metoksydwufenylaminy) [Erdey L., Bodor E., *Z. anal. Chem.*, 137, 410 (1953)] zastosowano do kolorymetrycznego oznaczania śladowych ilości jonów srebra, miedzi i rtęci rzędu 10^{-7} mola w 50 ml roztworu. Chlorowodorek zasady błękitu wariaminowego po słabym utlenieniu tworzy produkt błękitny, a po mocniejszym — fioletowoczerwony [Erdey L., Zalay E., Bodor E., *Acta Chim. Acad. Hung.*, 12 251 (1957)] Reakcję ztleniania wskaźnika BW jonami wymienionych metali wyzyskano do kolorymetrycznego ich oznaczania. Opracowując warunki oznaczeń zbadano wpływ ilości i stężenia odczynnika, pH roztworu i czasu reakcji na wartość absorpcji światła badanych roztworów. Wyznaczono przebieg krzywych analitycznych i ich powtarzalność. Jony srebra, miedzi i rtęci oznaczano jako zanieczyszczenia w substancjach o wysokiej czystości oraz w różnych roztworach wodnych.

316

ChA-32

O zastosowaniu rozproszonego promieniowania β do przybliżonego oznaczania zawartości niektórych substancji

The Application of Dispersed β -Radiation for Approximate Determination of Some Substances

A. GROSSMAN, R. ŚWIERCZEK

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

Praca jest próbą wykazania możliwości posługiwania się dyspersją cząstek β do oznaczania zawartości niektórych substancji w przypadku, kiedy bardziej zależy na szybkim i prostym postępowaniu niż na dużej dokładności oznaczania. Za zastosowaniem promieniowania β przemawia dostępność odpowiednich źródeł i minimalne zagrożenie obsługi. Wzorem badaczy radzieckich, którzy podobnie analizowali stopy niektórych metali, wyzyskano w przeprowadzonych doświadczeniach zależność między liczbą atomową napromieniowywanej substancji i zdolnością tej substancji do rozpraszania cząstek. Zamiast określać ilość popiołu pozostałego po konwencjonalnym spaleniu próbki, okazało się możliwe bezpośrednio oznaczanie zawartości substancji mineralnej w węglu przez pomiar liczby cząstek β rozpraszanych przez domieszki o wysokiej średniej liczbie atomowej. Jako źródła radioaktywnego użyto Tl^{204} , którego promieniowanie β jest stosunkowo silnie rozpraszane bez wywołania przenikliwych promieniowań fotonowych. Geometria układu pomiarowego decyduje o optymalnej odległości badanej próbki od źródła promieniowania i licznika, przy której wartość rejestrowanego promieniowania rozproszonego jest największa. Gdy grubość próbki jest większa od tak zwanej grubości nasycenia, wynik pomiaru staje się niezależny od masy próbki i jej ciężaru nasypowego. Również drobne ilości wilgoci pozostałe w próbkach nie wpływają na wyniki. Zależność między natężeniem nasyczonego promieniowania β rozproszonego wstecznie a zawartością substancji mineralnej jest prostoliniowa, o ile skład chemiczny tej substancji w porównywanych próbkach pozostaje jednakowy. Badanie węgla zawierających różne substancje mineralne wymaga opracowania odrębnych krzywych wzorcowych dla każdej z nich.

Wykonanie oznaczenia zawartości substancji mineralnej w węglu opracowaną metodą jest łatwe i szybkie, nie wymaga dokładnego suszenia, spalania próbek, kilkakrotnego ważenia i przeliczania wyniku na jednostkę masy.

Podobnie można oznaczać przybliżone zawartości związków cięższych pierwiastków rozpuszczonych w substancji o niskiej średniej liczbie atomowej (na przykład stężenia soli ołowiu w wodzie), kontrolować przebieg chlorowania węglowodorów itp.

ChA-33

**Metoda współstrącania cyrkonu z rozcieńczonych roztworów
za pomocą kolektorów organicznych**

**The Coprecipitation of Zirconium from Very Dilute
Solution Using Organic Collectors**

E. GWÓŹDŹ

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Minczewski*

Z bardzo rozcieńczonych (10^{-6} — 10^{-7} m) roztworów chlorku cyrkonu współstrącano cyrkon za pomocą alizaryny oraz chinalizaryny z kwasem 31-nitro-4-hydroksyfenyloarsonowym. Do zakwaszanych kwasem solnym roztworów (pH ok. 2,2) wprowadzano nasyc. roztwór alizaryny lub chinalizaryny w dioksanie. Wypadał osad kompleksu alizaryny z cyrkonem. Dodatek kwasu fenylarsonowego powoduje wytrącenie reszty cyrkonu z roztworu. Metoda pozwala na wytrącenie 80—90% cyrkonu z roztworów 10^{-7} m. Zbadano zależność współstrącania Zr, oznaczonego wskaźnikiem beta-promieniotwórczym ^{95}Zr od pH w granicach 1,5—2,8 oraz zależność współstrącania od ilości nośnika. Ustalono optymalny czas i temperaturę pracy. Wzbogacenie Zr w osadzie oznaczano spektrograficznie i radiometrycznie. Razem z cyrkonem przechodzą do osadu żelazo i glin.

ChA-34

**Metoda identyfikacji grup rtęcioorganicznych związanych
z azotem i ilościowego oznaczania związków rtęcioorganicznych
zawierających wiązanie N-Hg**

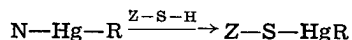
**The Method for Identifying Organomercury Groups Bound
with Nitrogen and for Determination Quantitatively
Organomercury Compounds Containing N-Hg Bonds**

B. HETNARSKI, K. HETNARSKA

*Zakład Syntezy Organicznej PAN, Warszawa
Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa*

a) Metoda identyfikacji grup rtęcioorganicznych.

Proste merkaptany łatwo reagują ze związkami rtęcioorganicznymi zawierającymi wiązanie N-Hg, tworzą związki S-alkilo (arylo)-rtęciowe:



gdzie Z = reszta heterocykliczna, R = alkil (aryl).

Z mieszaniny reakcyjnej, po zalkalizowaniu i rozcieńczeniu jej wodą, krystalizuje związek S-rtęciowy w postaci b. czystej. Jako merkaptanów używano następujących związków heterocyklicznych: 2-merkaptobenzotiazol, 2-merkaptobenzoksazol i 2-merkaptobenzimidazol.

Otrzymane w wyniku powyższych reakcji związki rtęcioorganiczne nadają się do identyfikacji grup rtęciowoorganicznych. Są to substancje dobrze krystalizujące, nierozpuszczalne w wodzie, których własności fizyczne były publikowane.

318

b) Metoda ilościowego oznaczania związków rtęcioorganicznych.

Określenie procentowości danego produktu polega na dodaniu do badanego związku rtęcioorganicznego nadmiaru mianowanego roztworu soli sodowej 2-merkaptobenzotiazolu, odsączeniu wytrąconego merkaptynu alkilo- (arylo)-rtęciowego i jodometrycznym oznaczeniu tego nadmiaru.

Przeprowadzono ilościowo oznaczenie środka grzybobójczego „Panogen”, zaprawy do ziarna „Ceresan M” i innych związków tego typu. Błąd oznaczenia wynosi ca 1%, czas trwania analizy ca 2 godz.

ChA-35

Amoniakat nadchloranu litu jako rozpuszczalnik
i roztwór podstawowy w polarografii

The Liquid Ammonia Solution of Lithium Perchlorate
as a Supporting Electrolyte in Polarography

W. HUBICKI, M. DĄBKOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Bezwodny LiClO_4 jest substancją silnie amorską; pod wpływem NH_3 tworzy ruchliwą ciecz której skład zależy od temperatury i prężności NH_3 nad nią. Przy $p_{\text{NH}_3} \approx 1$ atm. substancja ta zachowuje stan ciekły powyżej 200°C . $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji organicznych i nieorganicznych, zarówno utleniających jak i redukujących, dotychczas przez nikogo nie badanym. Ze względu na to, że czynnikiem rozpuszczającym jest amoniak, zastosowanie $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ pozwala na pracę z ciekłym NH_3 w temperaturach dużo wyższych od jego temp. krytycznej.

Ciekły $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ma duże przewodnictwo własne i zdolności jonizacyjne, dzięki którym można go stosować jako roztwór podstawowy w polarografii. W porównaniu do innych ciekłych amoniaków dotychczas badanych posiada o wiele większy zakres stosowalności w oznaczeniach polarograficznych, bowiem rozkład jego następuje przy około $-1,6$ V (wobec anody rtęciowej spoczynkowej przy czułości 1:50).

Zastosowanie $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ jako roztworu podstawowego i rozpuszczalnika pozwala na przeprowadzenie w prosty sposób pomiarów polarograficznych nawet powyżej 100°C (podano przykłady), co jest niewykonalne w innych ciekłych amoniakach ani w ciekłym amoniaku.

ChA-36

Polarograficzne oznaczanie Sb w ciekłym amoniakacie jodku amonu

The Polarographic Determination of Antimony in the
Liquid Ammonia Solution of Ammonium Iodide

W. HUBICKI, S. JUSIAK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Bezwodny jodek amonu chłonie gazowy NH_3 tworząc w temp. pokojowej ciecz, o własnościach wybitnie redukujących. Ciecz ta przewodzi dobrze prąd elektryczny, rozpuszcza wiele substancji, między innymi i elektrolity. W odróżnieniu od innych ciekłych amoniaków można w roztworze tej cieczy oznaczyć polarograficznie jony antymonowe. Sole antymonowe zależnie od anionu dają jedną lub

dwie dobrze wykształcone fale. W pewnych granicach stężeń stwierdzono liniową zależność pomiędzy wartością prądu dyfuzyjnego a stężeniem jonów Sb^{3+} .

ChA-37

Oznaczenia manganometryczne w cieczy Diversa

The Manganometric Determinations in the Divers Liquid

W. HUBICKI, J. MATYSIAK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

KMnO_4 w roztworze cieczy Diversa wykazuje własności silnie utleniające; między innymi utlenia w tym roztworze N_2H_4 , jony Cu^+ .

Wyzyskując fakt, że jony MnO_4^- w roztworze $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ dają w zakresie anodowo-katodowym dobrze wykształconą falę polarograficzną, przeprowadzono w cieczy Diversa amperometryczne miareczkowania szeregu substancji redukujących.

ChA-38

Miareczkowanie potencjometryczne w roztworze $(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$

The Potentiometric Determination in $(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$

W. HUBICKI, K. WIĄCEK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Octotrójsolwat octanu trójmetyloaminy jest ruchliwą cieczą o t. wrz. 154° , krzepnącą poniżej -67°C . Przewodnictwo właściwe tego związku w stanie bezwodnym w temp. 18° jest rzędu $1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Przydatności tego związku jako rozpuszczalnika niewodnego dotychczas nie badano. Jest on dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji, zarówno o typie elektrolitów jak i nieelektrolitów. W roztworze jego można przeprowadzać reakcje strąceniowe lub redox. Przeprowadzone argentometryczno-potencjometryczne miareczkowania dawały wyniki powtarzalne. Skok potencjału w punkcie stechiometrycznym wynosił około 200 mV, w reakcjach zaś utleniania, np. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{SO}_4$ za pomocą KJO_4 lub SnCl_2 za pomocą $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, skok potencjału był w granicach 250—300 mV.

ChA-39

Oznaczenie polarograficzne ołowiu w ciekłym bezwodnym amoniaku azotanu litu

The Polarographic Determination of Lead in Liquid Ammonia Solution of Lithium Nitrate

W. HUBICKI, Z. ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Stwierdzono liniową zależność h/c dla roztworów PbJ_2 w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$. Ustalono $E_{1/2}$ Pb^{2+} względem wewnętrznej anody Hg ($-0,35 \text{ V}$). Badano PbJ_2 w obecności Cu_2J_2 i CdJ_2 w różnych stosunkach ilościowych poszczególnych jonów z dodat-

320

kiem 0,02% żelatyny. Taka zawartość żelatyny była optymalna (nie pojawiała się maksimum miedzi, a wysokości fal nie ulegały widocznemu zmniejszeniu).

Aby usunąć fale miedzi, z których druga nakłada się na falę Pb^{2+} , dodawano KCN.

Wyniki porównywano z krzywymi wzorcowymi poszczególnych kationów, otrzymanymi w takich samych warunkach. Krzywe wzorcowe h/c dla Cu, Pb, Cd, a zwłaszcza dla dwóch pierwszych, prawie się pokrywają — bardzo zbliżone współczynniki dyfuzji badanych jonów.

Błąd pomiaru podczas polarograficznego badania mieszanek tych 3 jonów wynosi do kilku %.

ChA-40

Amperometryczne oznaczanie hydrazyny

The Amperometric Determination of Hydrazine

A. HULANICKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Opracowano metodę amperometrycznego oznaczania hydrazyny opartą na miareczkowaniu roztworem bromianu potasowego. Ustalono warunki ilościowego przebiegu reakcji w roztworach kwaśnych. Dokładne wyniki uzyskano przez dodanie nadmiaru bromianu w obecności bromku potasowego i odmiareczkowanie nadmiaru bromu mianowanym roztworem siarczanu hydrazyny. Punkt końcowy ustalano metodą dwóch polaryzowanych elektrod do zaniku prądu wskaźnikowego. Metoda ta nadaje się do oznaczania hydrazyny w ilości rzędu 10^{-4} mola w obecności jonów miedziowych.

ChA-41

○ występowaniu niektórych mikroelementów w górnośląskich węglach kamiennych warstw łękowych i siodłowych

The Occurrence of Some tracer Elements in Certain Coal Deposits of Upper Silesia

A. IDZIKOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej I, Politechniki, Wrocław

Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Wrocław

Na drodze spektralnej analizy jakościowej zidentyfikowano w popiołach badanych węgla kamiennych linie widmowe następujących mikroelementów: Ag, As, B, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, Zn i Zr.

Do badań półilościowych wybrano Ni, Co, V, Cr i Mn ze względu na powszechność występowania tych pierwiastków w większości węgla. Badano 146 prób węgla pochodzących z pokładów 501, 504, 507 i 510 warstw siodłowych oraz 226 prób

z pokładów 410a, 412a 412b, 413, 414, 416b; 418, 419, 419B warstw rudzkich. Stwierdzono szczególnie wysokie współczynniki wzbogacenia ołowiu i cynku, a także pokaźne zawartości niklu i kobaltu.

Podano pewne regularności w występowaniu mikroelementów, które zdają się wskazywać na związek Ni, Co, Zn i Pb z organiczną substancją węgla.

ChA-42

Oznaczanie śladowych ilości manganu i cynku w czystym metalicznym bizmucie metodą neutronowej analizy aktywacyjnej

Determination of Traces of Manganese and Zinc in Pure Metallic Bismuth by Neutron Activation Analysis

J. JAKOWLEW, Z. ALLINA

*Instytut Geochemii i Chemii Analitycznej AN ZSRR, Moskwa
Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa*

Bismut metaliczny naświetlono w reaktorze o strumieniu neutronów $8 \cdot 10^{12}$ n/cm² sek. Opracowano sposób wydzielania i oczyszczania manganu i cynku z dodatkiem nośników, z możliwością jednoczesnego wydzielania i oznaczania również takich domieszek jak: miedź, antymon, arsen oraz sumarycznej zawartości pierwiastków ziem rzadkich. Oznaczenie prowadzono metodą porównawczą.

Sprawdzono radiochemiczną czystość rozdzielania. Podano metodę oczyszczania wzorców. Oznaczono ślady cynku rzędu $10^{-6}\%$ oraz manganu $10^{-7}\%$.

ChA-45

Oznaczanie selenu w kwasie nikotynowym metodą neutronowej analizy aktywacyjnej

Determination of Selenium in Nicotinic Acid by Neutron Activation Analysis

J. JAKOWLEW, W. OTWINOWSKI

*Instytut Geochemii i Chemii Analitycznej AN ZSRR, Moskwa
Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa*

Zastosowano metodę porównawczą do oznaczania w kwasie nikotynowym selenu bez uprzedniego wydzielania go z próbki. Próbkę i wzorce naświetlano strumieniem neutronów o natężeniu 8×10^{12} n/cm²sek. Po „ostudzeniu” aktywność próbek i wzorców mierzono za pomocą 48-kanalowego γ -spektrometru scyntylacyjnego. Oznaczenie zawartości Se przeprowadzono według fotopiku odpowiadającego energii $E_{\gamma} = 0,269$ me radioaktywnego izotopu selenu —75.

Zbadano wpływ czasu „ostygania” próbki, wykrywalność w dysponowanych warunkach naświetlania oraz precyzję i dokładność metody.

Celem sprawdzenia otrzymanych wyników wydzielono z próbki selen z nośnikiem i mierzono jego aktywność pod licznikiem G.M. Otrzymane na tej drodze wyniki są zgodne ze spektrometrycznymi.

ChA-44

Nowy sposób wykrywania aminocukrów na chromatogramach bibułowych

A New Method of Detection of Aminosugars on the Paper Chromatograms

L. JAROSZEWICZ, J. POPOWICZ

Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok
Kierownik: zast. prof. lek. J. Popowicz

Metoda polega na otrzymywaniu hydrazonów (2,4-dwunitrofenilo) 2,5-anhydroheksoz, uzyskiwanych z aminoheksoz. Próbkę chromatograficzną aminocukrów i ich soli na bibule Whatman nr 1 rozwijało się w układzie: butanol-kwas octowy-woda (2:2:1). Po wysuszeniu wywoływano chromatogram przez spryskiwanie 10%-owym NaNO_2 , następnie 12%-owym CH_3COOH , alkoholowym roztworem NaOH . Reakcja jest wystarczająco czuła ($10 \mu\text{g}$) i swoista. Metoda nadaje się do wykrywania aminoheksoz w obecności cukrów obojętnych (glikoza, ryboza, fruktoza, maltoza i laktoza), *N*-acetylowanych aminoheksoz (*N*-acetyloglikozamina) i aminokwasów (cystyna, prolina, seryna, tryptofan, metionina i norleucyna), które w tych warunkach dają próbę ujemną.

ChA-45

Zastosowanie amperometrii w kinetycznych metodach analizy ilościowej. II. Katalityczne oznaczanie małych ilości molibdenu (VI)

The Application of Amperometry in Kinetic Methods of Analysis II. The Catalytic Determination of Small Amounts of Molybdenum (+6)

W. JĘDRZEJEWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

Charakterystyczny dla amperometrii z dwiema elektrodami wskaźnikowymi liniowy przebieg zmian natężenia prądu w granicach nieznacznych stężeń substancji umożliwia śledzenie zmian tych stężeń.

Po wprowadzeniu do środowiska reakcji odpowiednio dobranych katalizatorów można w sposób ciągły mierzyć szybkość reakcji metodą amperometryczną. Wyznaczono zmianę szybkości reakcji między nadtlenkiem wodoru i jodkiem potasowym w środowisku kwaśnym przez małe ilości molibdenu (VI). Stosując wspo-

mniany układ amperometryczny wykreślono krzywe: natężenie prądu — czas, odpowiadające krzywom kinetycznym dla różnych stężeń katalizatora. W warunkach oznaczenia krzywe te na kilkuminutowym odcinku czasu mają charakter prostych o różnych kątach nachylenia do osi czasu, zależnie od stężenia katalizatora. Tangensy kątów nachylenia tych prostych pozostają w zależności prostoliniowej do stężenia wprowadzonego molibdenu. Prosta: tangens kąta nachylenia — stężenie katalizatora służy za wzorcową do określania nieznanych ilości molibdenu.

ChA-46

Współstrącanie bizmutu z rodankiem ołowiaowym, kadmowym i rodanortęcianem kadmowym

The Coprecipitation of Bismuth with Lead or Cadmium Thiocyanate and with Cadmium Mercurithiocyanate

E. JÓZEFOWICZ, A. CYGAŃSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Łódź

Zbadano reakcje współstrącania bizmutu z rodankiem ołowiu i kadmowym oraz rodanortęcianem kadmowym. W wyniku tych reakcji wytrącają się osady o barwie pomarańczowej lub brunatnej, żółtej, różowej. Intensywność zabarwienia osadu zależy od ilości współstrąconego bizmutu. Już bardzo niewielkie ilości bizmutu wystarczą do zabarwienia osadu. Szczególnie dużą czułością odznacza się reakcja współstrącania z rodankiem ołowiaowym. Czułość jej wynosi 0,06 γ przy rozc. granicznym 1:500 000. Jest ona w wykonaniu kroplowym dziesięciokrotnie czulsza od popularnej reakcji z cyninem i może być również zastosowana do ilościowego oznaczania b. małych ilości bizmutu metodą kolorymetrii kroplowej osadowej.

Skład osadów otrzymanych w wyniku danej reakcji zależy przede wszystkim od stężenia składników reagujących.

Badania rentgenograficzne wykazały, że osady tworzą kryształy mieszane typu struktury odpowiednich rodanków lub rodanortęcianu kadmowego. Wyniki badań prowadzą do wniosku, że w skład osadów oprócz rodanków czy rodortęcianu wchodzi warunkujące zabarwienie związku bizmutu.

ChA-47

Wykrywanie obecności cukrów w wodnych wyciągach nasion kasztanowca za pomocą chromatografii bibułowej

The Detection of the Presence of Sugars in Aqueous Extracts from the Chessnut Seeds by Paper Chromatography

W. KAHL, A. ROSZKOWSKI, A. ŻUROWSKA

Katedra Chemii Organicznej Akademii Medycznej, Kraków

Praca miała na celu stwierdzenie, czy w roztworach wodnych nasion kasztanowca (*Aesculus Hippocastanum*) występuje wolna sacharoza. Jak wykazały bowiem poprzednie badania, w nasionach kasztanowca występuje sacharoza, której obecność stwierdzili autorzy w alkoholowych wyciągach metodami chemicznymi.

Należało więc przypuszczać, że jeżeli sacharoza znajduje się w tych nasionach w stanie wolnym, powinna — jako dobrze rozpuszczalna w czasie procesu ekstrakcji wodą — przejść całkowicie do roztworu wodnego. Ponieważ mimo bardzo dokładnej i wnikliwej analizy nie udało się metodami chemicznymi stwierdzić w wyciągach wodnych nasion kasztanowca wolnej sacharozy, podjęto próby ewentualnego wykrycia jej za pomocą chromatografii na bibule.

Wodne wyciągi otrzymywano przez ekstrakcję wodą destylowaną mączki uzyskanej ze zmielenia nasion kasztanowca pozbawionych łuski, suszonych na powietrzu. Otrzymany wyciąg po dodaniu płynu Herlesa, w celu usunięcia związków niecukrowych, i po przesączeniu, był jasnożółtą cieczą o pH 7, lekko opalizującą, lekko pieniącą się po wstrząsaniu, zawartość suchej masy wynosiła w nim 4,5% (oznaczona refraktometrycznie), a cukrów redukujących wprost, tzn. przed inwersją, 34,8% (jako glikoza) w przeliczeniu na suchą masę. Zawartość cukrów redukujących po inwersji nie ulegała zmianie.

Chromatografię prowadzono metodą spływową na bibule Whatman Nr 1 używając jako eluenta mieszaniny octanu etylu — wody — kwasu octowego (3:3:1). Jako wywoływaczy używano ch. cz. ftalanu aniliny, naftolu i rezorcyny. Nie stwierdzono obecności sacharozy, stwierdzono natomiast obecność wolnej glikozy i fruktozy.

Identyfikację cukrów prowadzono przez porównywanie chromatogramów badanego roztworu z chromatogramami uzyskiwanymi przez równoległe nanoszenie na bibulę roztworów ch. cz. poszukiwanych cukrów i wywoływaniu za pomocą tych samych wywoływaczy.

W wodnych wyciągach nasion kasztanowca nie stwierdzono sacharozy, co świadczy o tym, że występująca w tych nasionach sacharoza nie występuje tu w stanie wolnym. Obecność wolnej sacharozy w wyciągach alkoholowych stwierdzili autorzy również na drodze chromatografii na bibule. Pokrywa się to z podanym poprzednio przypuszczeniem (Kahl W., Roszkowski A, *Streszcz. prac IV Zjazdu Nauk. PTF w Gdańsku 1958*, str. 29), że sacharoza występuje w nasionach kasztanowca w formie związanej.

ChA-48

Możliwości analitycznego wyzyskania niektórych układów typu Me^{2+} — żelatyna — KOH

Some Possibilities of Analytical Application of Me^{2+} — Gelatin — KOH Systems

K. KAPITAŃCZYK, S. KICIAK
Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

Badania fotokolometryczne układów Me^{2+} — żelatyna — KOH ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) doprowadziły do stwierdzenia występowania charakterystycznych przebiegów krzywych zależności ekstynkcji roztworu badanego od stężenia metalu w tym roztworze przy zachowaniu stałości pozostałych czynników.

Ponieważ opis badań układu Cu^{2+} — żelatyna — KOH znajduje się w druku, referat ogranicza się do omówienia nowych badań nad układami Ni^{2+} — żelatyna — KOH oraz Co^{2+} — żelatyna — KOH w porównaniu z wynikami uzyskanymi uprzednio.

ChA-49

Kolorymetryczne oznaczanie niedużych ilości miedzi jako azydku miedziowego

The Colorimetric Determination of Small Quantities of Copper as the Copper Azide

K. KAPITAŃCZYK, Z. KURZAWA, Z. PRYMIŃSKI
Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

Azydek sodu tworzy z jonami miedziowymi w roztworze słabo kwaśnym rozpuszczalny azydek miedziowy o oliwkowym zabarwieniu. W miarę wzrostu stężenia Cu^{2+} wzrasta intensywność barwy wg empirycznej krzywej. Fe^{3+} tworzy w tych warunkach kompleks żelazowo-azydkowy o zabarwieniu silnie czerwonym; w ilości kilku mg/100 ml roztworu Fe^{3+} po zablokowaniu fluorkiem sodu nie przeszkadza w oznaczeniu miedzi. Oznaczeniu przeszkadzają Ag, Pb oraz metale, których sole hydrolizują poniżej pH 4,5. Zakres oznaczania miedzi wynosi 0,1 do 10 mg w próbie 100 ml 0,5–2%-owego NaN_3 . Metodę można zastosować do oznaczeń miedzi w stopach glinowych, magnezowych oraz w stopach żelazkowych po uprzednim usunięciu Sn, Sb i Pb.

ChA-50

Oznaczanie śladów srebra w roztworze jako katalizatora reakcji utleniania Mn^{2+} do Mn^{7+}

The Determination of Traces of Silver in the Solution as a Catalyst in the Reaction of Mn^{2+} to Mn^{7+} Oxidation

K. KAPITAŃCZYK, Z. KURZAWA, I. SOŁECKI
Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ utlenia w roztworze HNO_3 Mn^{2+} do Mn^{7+} w obecności Ag^+ jako katalizatora. Zbadano wpływ wzrastających ilości Ag^+ na reakcję w zależności od stężeń Mn^{2+} oraz nadsiarczuanu. Stwierdzono, że począwszy od pewnej granicy efektywność katalityczna srebra wzrastała w miarę wzrostu jego stężenia. Pozwala to wobec danych stężeń Mn^{2+} i nadsiarczuanu na ilościowe oznaczenie srebra wg krzywej empirycznej. Czulość metody wzrasta w miarę obniżenia stężenia Mn^{2+} .

W miarę wzrostu stężenia Ag^+ wzrastało odpowiednio stężenie MnO_4^- , który odmiareczkowywano arseninem sodu. W próbie (75 ml) zawierającej 0,34 mg Mn^{2+} oraz 4 g nadsiarczuanu amonu można oznaczyć Ag^+ począwszy od 0,005 mg. Metale (Zn, Cd, Bi, As, Fe) towarzyszące Ag w stopach ołowionych nie przeszkadzają oznaczeniu.

ChA-51

Zastosowanie jonitów do analizy stopów i minerałów

The Application of Ion-Exchangers to the Analysis of Alloys and Minerals

W. KEMULA, K. BRAJTER, S. CIEŚLIK, H. LIPIŃSKA
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Metoda chromatografii osadowej na jonitach pozwala na rozszerzenie zakresu ich stosowania w chemii analitycznej. Dobierając odpowiednio grupy funkcyjne jonitu (zwłaszcza anionitu), możemy osiągnąć strącenie w postaci trudno rozpusz-

czalnego osadu małych ilości kationów lub anionów, a następnie ich rozdzielanie. Umożliwia to oznaczenie małych ilości metali występujących jako szkodliwe zanieczyszczenia lub poszukiwane składniki w niskoprocentowych rudach. W odróżnieniu od klasycznych metod analizy strącanie na jonitach pozwala uniknąć okluzji i adsorpcji jonów na osadach, a niejednokrotnie jest jedną metodą strącania śladowych ilości jonów.

Przykłady zastosowań metody: 1) Oznaczenie żelaza, manganu i miedzi w stopach niklu. Wyzyskując różnice rozpuszczalności i trwałości kompleksów amoniakalnych, rozdzielono składniki stopu na anionie, co pozwoliło na następne ich ilościowe oznaczenie. 2) Oznaczenie srebra w niskoprocentowych rudach miedzi. Wytrącenie srebra na chłorkowej formie anionu pozwoliło na oddzielenie srebra od pozostałych składników, a następnie ilościowe oznaczanie nefelometryczne.

ChA-52

Analiza chromato-polarograficzna związków organicznych na wymienniaczach jonowych

The Chromato-Polarographic Analysis of Organic Compounds on Ion Exchange Resins

W. KEMULA, S. BRZOZOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zbadano możliwości zastosowania chromatografii przez wysalanie do rozdzielania mieszanin związków nitrowych. Zbadano wpływ rodzaju i stężenie soli oraz temperatury na efektywność rozdzielania. Dobrano optymalne warunki, w których można było uzyskać rozdział mieszaniny nitroalkoholi oraz mieszaniny nitroalkanów.

ChA-53

Analiza ilościowa produktów nitrowania chlorobenzenu

The Quantitative Analysis of Nitration Products of Chlorobenzene

W. KEMULA, H. BUCHOWSKI, J. TEPEREK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Opracowano metodę pełnej analizy ilościowej produktów nitrowania chlorobenzenu obejmującą oznaczanie obok siebie *o*-, *p*- i *m*-nitrochlorobenzenów, 2,4- i 2,6-dwunitrochlorobenzenów. Metoda polega na wyzyskaniu: 1°-redukowalności grupy nitrowej na kroplowej elektrodzie rtęciowej i różnic potencjałów półfali analizowanych związków, 2°-różnic w podziale między dwie fazy ciekłe i 3°-różnych szybkości hydrolizy w środowisku alkalicznym.

ChA-54

Polarograficzna redukcja produktów przejściowych syntezy chloromycetyny

The Polarographic Reduction of Intermediate Products of the Chloromycetine Synthesis

W. KEMULA, J. CHODKOWSKI, M. BALASIEWICZ, J. KORNACKI, E. RAKOWSKA A. VINCENZ

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

W celu uzyskania informacji o możliwości oznaczeń polarograficznych produktów przejściowych syntezy chloromycetyny wyznaczono ich potencjały półfali. Badane związki: *p*-nitroacetofenon (I), *p*-nitro- ω -bromoacetofenon (II), chlorowodorek *p*-nitro-2-aminoacetofenonu (III), *p*-nitro-2-acetamido-acetofenon (IV), *p*-nitro-2-acetamido-3-hydroksypropiofenon (V), 1-*p*-nitrofenylo-2-acetamido-1,3-

Związek	Fala	0,1 m HCl	Bufory Brittona i Robinsona pH			0,1 m KCl	Bufory Brittona i Robinsona pH	
			2,0	5,0	7,0		9,0	11,0
I	1	-0,08	-0,12	-0,25	-0,33	-0,33	-0,45	-0,53
	2	-0,43	-0,63	-1,10	-1,28	-1,42	-1,41	-1,45
	3	-0,98	-1,06	-1,31	-1,49	-1,77	-1,71	-1,81
II	trzy fale trudno mierzalne w lod. kwasie octowym i 0,25 m octanie amonu (-0,2; -1,1; -1,3 V)							
III	1	-0,02	-0,13	-0,27	-0,36	-0,45	.	.
	2	-0,66	-0,77	.	.	-1,06	.	.
	3	-0,84	-0,92	-1,09	-1,23	-1,31	.	.
	4	.	-1,10	-1,33	-1,45	-1,53	.	.
IV*)	1	-0,08	-0,11	-0,25	-0,37	-0,49	-0,44	.
	2	-0,56	-0,64	.	.	-1,32	-1,25	.
	3	-1,00	-1,03	-1,20	-1,26	-1,67	-1,55	.
V*)	1	-0,08	-0,11	-0,26	-0,36	-0,51	-0,47	-0,55
	2	-0,46	-0,47	.	-1,27	-1,31	-1,30	-1,33
	3	-0,98	-1,01	-1,14	-1,46	-1,65	-1,59	-1,71
VI*)	1	-0,18	-0,20	-0,37	-0,51	-0,68	-0,59	-0,67
	2	.	-0,47	-0,91
VII*)	1	-0,16	-0,20	-0,34	-0,45	-0,68	-0,55	-0,67
	2	-0,49	-0,55	-1,00	-1,30	.	-1,54	.
	1	-0,15	-0,19	-0,35	-0,51	-0,75	-0,61	-0,68
	2	-0,40	-0,43	-0,80
	3	-0,75	-0,77
	4	.	-1,10

*) Wobec 5 % alkoholu etylowego.

-propandiol (VI), 1-p-nitrofenylo-2-amino-1,3-propandiol (VII), chloromycetyna (VIII). Potencjały półfali (nasyc. el. kal.):

Z podanych wartości $E_{1/2}$ wynika, że bezpośrednia analiza polarograficzna możliwa jest tylko w przypadku oznaczeń V w VI; najkorzystniejsze jest wówczas pH-5—7 (można oznaczyć 5% V w VI).

ChA-55

**Badania nad zastosowaniem 2,4-dwunitrofenylohydrazyny
do chromatopolarograficznej analizy związków organicznych**

**Studies on the Application of 2,4-Dinitrophenylhydrazine
to the Chromatopolarographic Analysis of Organic Compounds**

W. KEMULA, K. BUTKIEWICZ

*Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa
Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

W celu rozszerzenia zakresu stosowalności metody chromatopolarograficznej do rozdzielania i rejestracji związków organicznych nie redukujących się na elektrodzie kroplowej, zbadano możliwość wyzyskania polarograficznie czynnych pochodnych tych związków z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną.

ChA-56

**Analityczne zastosowanie reakcji dwufenylokarbazonu
z jonami miedziowymi**

**Analytical Aspects of the Reaction between Diphenylcarbazone
and Copper (II) Ions**

W. KEMULA, A. JANOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Zbadano możliwości zastosowania reakcji dwufenylokarbazonu z jonami Cu^{2+} do kolorometrycznego oznaczania śladowych ilości miedzi. Stwierdzono, że w zakresie od pH 7,8 do pH 9,3 kompleks miedzi z dwufenylokarbazonem przechodzi ilościowo do fazy chloroformowej. Opracowano metodę, za pomocą której można oznaczyć 1 μg miedzi w objętości końcowej 25 ml z błędem nie przewyższającym $\pm 5\%$.

Stwierdzono za pomocą metody Joba, że w zakresie od pH = 3 do pH = 8 stosunek miedzi do dwufenylokarbazonu w cząsteczce kompleksu wynosi 1:2.

ChA-57

Rozdzielenie izomerów DDT metodą chromato-polarograficzną

The Chromato-Polarographic Separation of DDT Isomers

W. KEMULA, A. KRZEMIŃSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Opracowano chromato-polarograficzną metodę rozdzielania i oznaczenia izomeru *p-p'* w handlowym DDT. Izomer *p-p'* ma znacznie silniejsze własności toksyczne niż izomer *p-o*, stąd ważna jest znajomość jego zawartości w DDT. Całkowite rozdzielenie obu izomerów uzyskuje się na kolumnie napełnionej gumą spęcznioną heptanem. Do wymywania użyto 87%-owego wodnego roztworu dwumetyloformamidu zawierającego jodek czteroetyloaminiowy jako elektrolit podstawowy.

Rozdzielone izomery można oznaczać ilościowo w odpowiednich frakcjach wycieku różnymi metodami. Oznaczanie ilościowe izomerów wprost z krzywej wymywania następuje pewne trudności wobec małej trwałości kolumny wymywanej dwumetyloformamidem. Dokładność określenia procentowej zawartości obu izomerów w roztworze badanym: $\pm 5\%$.

ChA-58

Zastosowanie wiszącej elektrody rtęciowej w chemii analitycznej. III. Oznaczanie śladowych ilości metalicznych zanieczyszczeń w cynku wysokiej czystości oraz w siarczku cynku

The Application of the Hanging Mercury Electrode in Analytical Chemistry. III. Determination of Trace Amounts of Metallic Impurities in High Purity Zinc and Zinc Sulphide

W. KEMULA, Z. KUBLIK, S. GŁODOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Opracowano szybką metodę oznaczania minimalnych ilości zanieczyszczeń antymonu, bizmutu, miedzi, ołowiu, cyny, talu, kadmu i indu w siarczku cynku oraz cynku wysokiej czystości, w ilościach do $10^{-6}\%$. Tak wysoką czułość osiągnięto bez stosowania zateżeń wstępnych jako oddzielnych operacji. Bizmut, ołów, miedź, kadm i ind można oznaczyć z jednej krzywej rejestracyjnej. Obecność obok siebie bizmutu i antymonu lub cyny, ołowiu i talu utrudnia jednocześnie ich oznaczenie i wymaga stosowania dodatkowych operacji.

ChA-59

Zastosowanie wiszącej elektrody rtęciowej w chemii
analitycznej. IV. Oznaczanie zanieczyszczeń miedzi,
ołowiu i kadmu w związkach uranu

The Application of the Hanging Mercury Electrode in the
Analytical Chemistry. IV. The Determination of Impurities of Copper,
Lead and Cadmium in Uranium Compounds

W. KEMULA, E. RAKOWSKA, Z. KUBLIK
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa

Opracowano szybką metodę oznaczania śladów miedzi, ołowiu, kadmu i talu w ilościach do $10^{-6}\%$ w związkach uranu. Tak wysoką czułość osiąga się przez elektrolityczne zateżnienie zanieczyszczeń w wiszącej elektrodzie rtęciowej. Elektroliza zateżniająca, w silnie mieszanym roztworze, trwa zależnie od ilości zanieczyszczeń od 3 do 30 min. Natychmiast po zateżnieniu w tym samym naczyniu i w tym samym roztworze przeprowadza się anodowe utlenianie zateżnionych w elektrolizie metali. Z wielkości prądu anodowego utleniania wyznacza się ilość zanieczyszczeń.

ChA-60

Polarograficzna analiza stopów glinu

The Polarographic Analysis of Aluminium Alloys

W. KEMULA, S. RUBEL
Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Warszawa
Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Zbadano możliwości polarograficznego oznaczania miedzi (0,1 — do kilku $\%$), żelaza (0,1 — 1 $\%$), manganu (0,02 — 1 $\%$), cynku (0,02 — 1,5 $\%$) oraz ołowiu i niklu (około 1 $\%$) w stopach glinowych z roztworu pierwotnego w różnych elektrolitach podstawowych w zależności od składu stopu.

Dobierając odpowiednio czynnik kompleksotwórczy opracowano metodę ilościowego oznaczania miedzi, żelaza, manganu, cynku, ołowiu i niklu w stopach glinowych z dwu elektrolitów podstawowych.

ChA-61

Chromatopolarograficzne badania związków nitroalifatycznych

The Chromato-Polarographic Investigations of Aliphatic Nitrocompounds

W. KEMULA, D. SYBILSKA
Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Zbadano przebieg polarograficznej redukcji oraz kinetyki reakcji tautomerycznej następujących związków: nitrometanu, nitroetanu, 1-nitropropanu, 2-nitropropanu, 1-nitro-*n*-butanu, 2-nitro-2-metylopropanu, 1-nitro-2-metylopropanu, 2-nitro-*n*-pentanu i 1,3-dwunitropropanu. Badania miały głównie na celu ustalenie w najszerszym zakresie warunków polarograficznych oznaczeń wymienionych

związków. Zbadano roztwory wodne roztworów w zakresie pH od 1 do 12, 0,05 m H_2SO_4 oraz roztwory w metanolu, etanolu, formamidzie i dwumetyloformamidzie.

W zestawieniu z wynikami badań polarograficznych podano i omówiono chromatopolarograficzne sposoby oznaczania związków nitroaromatycznych w mieszaninach ze szczególnym uwzględnieniem możliwości oznaczania izomerycznych nitroalkanów.

ChA-62

Spektrograficzne oznaczanie wysokich zawartości głównych składników w próbkach niemetalicznych wieloskładnikowych

The Spectrographic Determination of high Content Components in Multicomponent Non-Metallic Samples

W. KLIMECKI
Instytut Metalurgii Żelaza, Głównice

Opracowany sposób postępowania obejmuje analizy spektrograficzne próbek niemetalicznych, w których zawartość składnika podstawowego jest zmienna w szerokich granicach i należy ją oznaczyć wraz z zawartościami wszystkich innych składników występujących w większych ilościach.

Zastosowano tzw. metodę wzorca wzajemnego. Analizy obejmują oznaczenia zawartości SiO_2 , CaO , całkowite Fe , MnO , MgO , Al_2O_3 i Cr_2O_3 w żużlach martenowskich. Wzorcem wzajemnym jest tutaj SiO_2 , występujące w zawartościach od 10 do 30%. Linia Si stanowi równocześnie linię analityczną do oznaczeń SiO_2 i linię porównawczą, wspólną do oznaczeń pozostałych składników.

Aby usunąć wpływ struktury próbek na wyniki analiz, zastosowano wstępne stapianie z topnikiem. W celu uśrednienia wyników wprowadzono wirowanie elektrody w czasie iskrzenia.

Przeliczenia pomiarów zaczernień S oparto na cechowaniu emulsji za pomocą trójstopniowego osłabiacza. Dla danego gatunku płyt określa się współczynnik κ wyprostowujący krzywą cechowania w zakresie niedoświećtań. Dla każdej płyty wykreśla się skorygowaną krzywą cechowania i przelicza wszystkie wyniki pomiarów zaczernień S na logarytmy natężeń Y , wyzyskując w tym celu suwak nomograficzny Respektra.

Stałe wykresy analityczne sporządzano w układzie $\Delta Y - \log C/SiO_2$, gdzie C — zawartość określanego składnika.

ChA-63

Uwagi o oznaczaniu stopnia krystaliczności polietylenu na podstawie pasma „amorficznego” przy długości fali 7,625 μ

Some Remarks on the Determination of the Degree of Crystallinity of Polyethylene Using the „Amorphous” Band at 7.625 μ

B. KONTEK, T. KRACZKIEWICZ-BIERNACKA
Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Badano stopień krystaliczności polietylenu na podstawie pasma przypisywanego w literaturze w postaci amorficznej przy długości fali 7,625 μ . Absorpcję tła eliminowano graficznie zakładając symetrię pasma. Stwierdzono, że intensywność pas-

ma „amorficznego” rośnie ze wzrostem temperatury do pewnego maksimum, a następnie podczas dalszego ogrzewania maleje. W związku z tym ustalono temperaturę, w której intensywność pasma amorficznego jest największa i otrzymaną absorpcję przypisywano polietylenowi całkowicie bezpostaciowemu. Opracowana metoda pozwala na uszeregowanie próbek polietylenu według stopnia ich kryształowości.

ChA-64

**Metoda oznaczania selenu w produktach utleniania chinoliny
kwasem siarkowym w obecności selenu jako katalizatora**

**The Determination of Selenium in Quinoline Oxydation Products
by Means of Sulphuric Acid in Presence of Selenium as Catalyst**

A. KOTARSKI

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

W związku z wykryciem nieznanymi dotąd związków seleno-organicznych, odpornych na utlenianie, w produktach wymienionej w tytule reakcji, opracowano nową metodę mineralizacji tych związków przy pomocy nadchloranu potasu w roztworze kwasu siarkowego. Powstały w wyniku mineralizacji kwas selenawy oznaczano metodą tiosiarczanową. Metodę mineralizacji sprawdzono na selenie elementarnym, porównując ją z innymi metodami oraz badając bilans selenu w produktach w.w. reakcji.

Stwierdzono, że opracowana metoda nie wykazuje błędu systematycznego i że jej dokładność wynosi około $\pm 0,6\%$. Może ona znaleźć zastosowanie do oznaczania selenu w niektórych związkach seleno-organicznych, sumy różnych postaci selenu w produktach utleniania chinoliny oraz śladowych ilości selenu w kwasie nikotynowym i siarczanie amonu.

ChA-65

Rozdzielanie uranu i pierwiastków ziem rzadkich na jonitach

**The Separation of Uranium and Rare Earth Elements
on Ion Exchangers**

L. KRAWCZYK

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu prof. dr J. Minczewski*

Posługując się izotopami promieniotwórczymi lantanowców opracowano metodę analitycznego oddzielania śladowych ilości pierwiastków ziem rzadkich od uranu na kationitach: karboksylowym Amberlite IRC-SO i sulfonowym KU-2. Polega ona na selektywnej adsorpcji uranu z roztworów obojętnych ($\text{pH} = 6-7$), zawierających sól sodową kwasu dwuaminoczworoctowego.

Ustalono optymalne warunki pracy i podano statystyczną ocenę metody.

ChA-66

Oznaczanie zanieczyszczeń siarkowodorowych w wodorze

Estimation of Hydrogensulphide Impurities in Hydrogen

I. KULAWIK, J. KULAWIK

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Kraków

Stosowano mikroogniwo adsorpcyjne zaopatrzone w warstwę adsorpcyjną silica gelu. Za pomocą elektrometru Wulfa mierzono zmiany potencjału mikroelektrody miedzianej względem elektrody kalomelowej pod wpływem czystego wodoru oraz wodoru zawierającego niewielkie domieszki siarkowodoru.

Pod wpływem czystego wodoru potencjał mikroelektrody ustalał się na wartości około — 390 mV. Po dodaniu do wodoru 0,02% siarkowodoru potencjał mikroelektrody obniżył się o 260 mV.

Stwierdzono, że duże ilości siarkowodoru w wodorze powodują obniżenie potencjału mikroelektrody miedzianej w stosunku do jej potencjału w czystym wodorze, podczas gdy bardzo małe ilości siarkowodoru w wodorze podwyższają potencjał mikroelektrody. Obecność 0,0001% siarkowodoru w wodorze podwyższa potencjał elektrody o 140 mV.

ChA-67

Oznaczanie śladów siarczków w roztworach

The Determination of Traces of Sulphides in Solution

Z. KURZAWA

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

Opracowano metodę oznaczania śladów siarczków w roztworach wyzyskując ilościowo ich zdolność indukowania reakcji azydku sodu z jodem. Rozpiętość reakcji (wrażana ilością przereagowanego azydku lub jodu) zależy od początkowego stężenia siarczku, azydku, jodku potasu, jodu oraz od pH. W 2%-owym roztworze azydku można oznaczyć 0,0002 mg S^{2-} w próbce 100 ml. Stosunek moli przereagowanego jodu do S^{2-} wynosi 200:1. W zakresie pH 4,7—7,5 rozpiętość reakcji jest najwyższa.

Stężenie siarczku określano na podstawie ilości przereagowanego w reakcji jodu (odmiareczkując jego nadmiar arseninem sodu) lub przez pomiar objętości wytworzonego azotu za pomocą odważania wody wypartej z aparatu przez wydzielający się gaz.

Oznaczaniu przeszkadzają inne związki siarki II wart., katalizujące reakcję oraz substancje reagujące z jodem (Sn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , SO_3^{2-} , CN^-) i azydkiem (MnO_4^- , ClO_3^- , JO_3^- , NO_2^-). Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} należy zablokować winianem amonu.

ChA-68

Oznaczanie śladów siarczków
w stalach niestopowych niskowęglowych

The Determination of Traces of Sulphides
in Non Alloyed Low Carbon Steel

Z. KURZAWA

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

Metoda oznaczania siarki w stalach niestopowych za pomocą katalizowanej jonami S^{2-} reakcji azydku sodu z jodem jest przydatna w takich przypadkach, gdy dysponuje się niedużą ilością próbki stali (0,05—0,2 g). Sposób oznaczania polega na wydzieleniu H_2S podczas rozpuszczania stali w HCl i pochłonięciu go w 3%-owym roztworze $NaOH$ oraz przeprowadzeniu reakcji katalitycznej. Należy stosować małą aparaturkę o możliwie najmniejszej drodze przelotu H_2S , a po jego całkowitym przepędzeniu (15 do 20 min.) zobojętnić roztwór w odbieralniku do pH ca 8 za pomocą HCl (1:2) aż do odbarwienia się fenoloftaleiny; następnie wprowadza się dodatkowo 3—5 ml 0,1 *n* HCl . W roztworze tworzy się bufor HN_3/NaN_3 , nie ma przeto obawy zejścia poniżej pH 6.

Powyższy sposób można również stosować do oznaczania siarki w żelazie „Armco”.

ChA-69

Oznaczanie śladów siarczków w wodach i ściekach

The Determination of Traces of Sulphides in Waters and Sewages

Z. KURZAWA

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

Zużycie jodu w reakcji azydku sodu z jodem wzrasta w miarę wzrostu stężenia S^{2-} jako katalizatora.

a) Oznaczanie śladów siarczków od 0,002 do 0,50 mg/l w wodach naturalnych lub ściekach: do 80 ml próby wprowadza się 2 g NaN_3 , 5—7 ml 0,1 *n* HCl , uzupełnia wodą do 100 ml (\pm 2 ml) i dodaje, mieszając mechanicznie, 10 ml 0,02 *n* jodu. Nadmiar jodu odmiareczkowuje się po kilku sekundach 0,02 *n* arseninem. Z ilości jodu zużytego w reakcji z azydkiem oblicza się stężenie S^{2-} zawartego w wodzie wg uprzednio sporządzonego wykresu dla znacznych ilości S^{2-} .

b) Jeśli woda lub ściek zawierają inne substancje reagujące z jodem, należy oznaczyć je w osobnej próbie jodometrycznie (pomijając nieznaczne ilości jodu przereagowanego ze śladami siarczku). Drugą próbę analizuje się jak w pkt. (a) i przez odjęcie jodu zużytego w (b) oblicza się stężenie S^{2-} w próbce.

ChA-70

Oznaczanie śladów tiomocznika
oraz niedużych ilości penicyliny w roztworze

The Determination of Traces of Tiourea and Small
Amounts of Pennicilin in Solution

Z. KURZAWA

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

Zarówno tiomocznik jak i penicylina katalizują reakcję azydku sodu z jodem. Przekonano się, że działanie siarki tiomocznikowej jest równe co do intensywności katalizy siarczkom nieorganicznemu. Zakres oznaczania wynosi 0,0004 do 0,10 mg tiomocznika w próbie 100 ml.

Siarka (II wart.) w penicylinie znajduje się w pierścieniu, stąd jej działanie katalityczne jest wielokrotnie słabsze niż tiomocznikowe. Zakres oznaczania wynosi 0,2 do 30 mg penicyliny/100 ml.

Wyzyskując różnicę w szybkości reakcji indukowanej tiomocznikiem i penicyliną (50:1) można oznaczyć ślady tiomocznika wobec penicyliny do 0,25 mg jej zawartości w 100 ml roztworu. Podobnie można oznaczyć ślady cysteiny wobec cystyny (w nieobecności innych związków katalizujących reakcję).

ChA-71

Oznaczanie śladów rodanków w roztworach

The Determination of Traces of Thiocyanides in Solution

Z. KURZAWA

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

Jon rodankowy indukuje reakcję azydku sodu z jodem. Rozpiętość reakcji jest proporcjonalna do stężenia CNS^- , NaN_3 i KJ , a maleje nieco w miarę wzrostu stężenia jodu oraz ilorazu J_2/J^- niezależnie od jego początkowego stężenia. W miarę wzrostu stężenia KJ szybkość reakcji znacznie maleje. Nie ma szerszego zakresu pH, w którym by rozpiętość reakcji nie ulegała zmianie. Należy sporządzić krzywą wzorcową oznaczania CNS^- przy pH 5,6—5,8 lub 5,7—5,9. Zdolność katalityczna siarki rodankowej jest o ca 50% mniejsza niż siarczkowej.

Metodę oznaczania śladów CNS^- można wyzyskać w analizie podobnie, jak to podano dla siarczków i tiosiarczanów. Zakres oznaczania rodanków wynosi 0,005 do 1,5 mg CNS^- w próbie 100 ml. Powtarzalność wyników: $\pm 2,5\%$ dla mniejszych stężeń CNS^- oraz $\pm 4\%$ dla większych.

336

ChA-72

Oznaczenie śladów tiosiarczanów w roztworach

The Determination of Traces of Thiosulphates in Solutions

Z. KURZAWA

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

$S_2O_3^{2-}$ katalizuje reakcję azydku sodu z jodem w stopniu zależnym od jego stężenia, od stężeń azydku, jodu, jodku potasu oraz od pH. W tych samych warunkach doświadczenia zdolność katalityczna II wart. siarki tiosiarczanowej jest o ca 30% mniejsza niż siarki siarczkowej. Zakres oznaczania w 2%-owym roztworze NaN_3 wynosi 0,001 do 0,60 mg $S_2O_3^{2-}$ w próbie 100 ml.

Technika wykonania oznaczenia jest podobna jak podano dla siarczków str. 334 niniejszego tomu. Oznaczeniu przeszkadzają związki siarki II wart., niektóre utleniacze reagujące z azydkiem oraz Fe^{3+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} .

Metodę powyższą można zastosować do oznaczania śladów $S_2O_3^{2-}$ w siarczynach w sposób identyczny z podanym przy oznaczaniu śladów siarczków w ściekach str. 335 niniejszego tomu. Zależnie od stężenia SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$ należy użyć odpowiednio dużego nadmiaru jodu. Czas oznaczenia: 20—30 min.; powtarzalność wyników $\pm 2,5\%$.

ChA-73

Oznaczenie śladów siarczków i rodanków oraz śladów tiosiarczanów i rodanków obok siebie

The Simultaneous Determination of Traces of Sulphides and Thiocyanides and Traces of Thiosulphates and Thiocyanides

Z. KURZAWA

Katedra Chemii Ogólnej Politechniki, Poznań

S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ oraz CNS^- indukują reakcję azydku sodu z jodem. W 1%-owym roztworze KJ wobec 2 g $NaN_3/100$ ml przebiega całkowicie w ciągu kilku sekund reakcja indukowana S^{2-} i $S_2O_3^{2-}$, szybkość reakcji natomiast indukowanej CNS^- ulega tak znacznemu zahamowaniu, że można bez przeszkód oznaczyć ślady S^{2-} lub $S_2O_3^{2-}$ wobec CNS^- . Wzrost stężenia KJ przyspiesza nieco reakcję indukowaną S^{2-} i $S_2O_3^{2-}$.

Oznaczanie CNS^- wobec S^{2-} lub $S_2O_3^{2-}$: utlenia się te ostatnie jodem przy pH 5—6, odmiareczkowuje jego nadmiar arseninem, następnie wprowadza się do tego roztworu, po 6 godz. w przypadku $S_2O_3^{2-}$ lub 16 godz. w przypadku S^{2-} , azydek sodu i oznacza w reakcji katalitycznej CNS^- . Zakres oznaczeń: S^{2-} do 0,05 mg w próbie; $S_2O_3^{2-}$ do 0,60 mg; CNS^- do 1 mg w próbie 100 ml.

ChA-74

Chromatografia na poziomych paskach bibuły The Horizontal Paper Strip Chromatography

T. KWASIK, J. MASŁOWSKA
Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Łódź

Opracowano sposób rozwijania chromatogramu na paskach bibuły umieszczonych poziomo. Wykazano, że pozwala to na kilkakrotne skrócenie czasu rozwijania w porównaniu z tradycyjnym pionowym kierunkiem tego procesu. Równocześnie nie występuje tu obserwowane w technice krążkowej niekorzystne zmniejszanie czułości analitycznej w miarę posuwania się ku czołu chromatogramu. Stwierdzono, że proponowana technika pozwala nawet na zwiększenie czułości wykrywania dowolnego składnika przez nadanie paskom bibuły odpowiedniego kształtu. Opisanym sposobem rozdzielono szereg jonów nieorganicznych.

ChA-75

Oznaczanie ogólnej zawartości cukrów w lodach z mlekiem refraktometrem uniwersalnym The Determination of Total Sugar Content in Milk-Ice Cream by the Universal Refractometer

K. LASKOWSKI
Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Opracowano szybką, stosunkowo dokładną, nie wymagającą specjalnej aparatury ani większej ilości odczynników chemicznych metodę, polegającą na wytrąceniu na zimno białka zasadowym octanem ołowiu i określeniu w przesączu ekstraktu refraktometrem uniwersalnym.

Czas wykonania oznaczenia nie przekracza 30 min., a dokładność metody w stosunku do metody Bertranda wynosi $\pm 5\%$.

Stwierdzono że odczytany % ekstraktu w refraktometrze jest wyższy od rzeczywistej zawartości cukrów w badanych lodach o średnią wartość 4,15.

Dla różnych gatunków lodów produkowanych na mleku przyjęto jedną stałą poprawkę, która wynosi 4,15; dokładność pomiaru leży w granicach błędu opracowanej metody.

ChA-76

Oznaczanie zawartości laktozy w serwatce i w mleku refraktometrem uniwersalnym

The Determination of Lactose in Whey and Milk by the Universal Refractometer

K. LASKOWSKI
Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Opracowano szybką metodę oznaczania laktozy w serwatce i mleku opartą na wytrącaniu białka na zimno zasadowym octanem ołowiu i określeniu w przesączu zawartości ekstraktu refraktometrem uniwersalnym. Metoda ta skraca wykonanie

oznaczania do około 30 min., błąd w stosunku do metody (porównawczej) Bertranda obliczony statystycznie wynosi $\pm 3\%$.

* Stwierdzono, że dodatek formaliny do serwatki w celu jej zakonserwowania do dłuższego przechowywania nie wpływa na dokładność oznaczenia. W celu obliczenia %-owej zawartości laktozy w serwatce i w mleku należy od otrzymanego odczytu refraktometru odjąć stałą poprawkę, która wynosi: dla mleka — 1,55; dla serwatki kwasowej — 1,82; dla serwatki podpuszczkowej — 1,63 i dla serwatki mieszanej (kwasowo-podpuszczkowej) — 1,75.

ChA-77

Rozdzielanie kationów nieorganicznych na kolumnach wodorotlenków żelazowych

Separation of Inorganic Cations on Ferric Hydroxide Columns

A. LEWANDOWSKI

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu, Poznań

Na kolumnach z częściowo odwodnionego orto-wodorotlenku żelazowego rozdzielono szereg kationów z roztworów dwu- i wieloskładnikowych.

Kolejność sorbowania się kationów badano w wycieku z kolumny. Kationy uszeregowwały się w następującej kolejności: H, Fe^{III}, Al, Pb, Ag, Cu, Zn, Mn, Ni-Co, Ba, K.

Do doświadczeń stosowano orto-wodorotlenek żelazowy odwodniony w temp. 133°C. Jego pojemność sorpcyjna ozn. wobec Zn. wynosi 0,05 mval/g.

Stosując różne wodorotlenki żelazowe i korzystając z różnych temperatur odwodnienia można zmieniać własności sorpcyjne materiału kolumnowego.

ChA-78

Elektrochromatografia na bibule jonitowanej

The Electrochromatography on Filter Paper with Incorporated Ion Exchangers

A. LEWANDOWSKI, E. DZIAŁAK

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu, Poznań

Wprowadzono wymiennicze jonowe — jonity jako nowy czynnik wpływający na tworzenie się stref podczas elektromigracji kationów na bibule.

Stosowano bibulę jonitowaną, zawierającą między włóknami celulozy dowolnie dobrane wymiennicze kationów. Bibuła taka zapobiega dyfuzji rozdzielanych kationów i współdziała w ustalaniu się kolejności stref.

Elektrolitem przewodzącym był przeważnie kwas octowy z amoniakiem o różnych pH. Stosowano napięcia od 250 do 2000 V, przy spadku potencjału od 8

do 50 V/cm. Czas trwania doświadczenia wynosił — zależnie od napięcia — od 3 godz. do 10 min.

Dokonano pomyślnych prób bezpośredniego ilościowego oznaczenia rozdzielonych jonów. Wypróbowano bibułę jonitowaną do celów elektrochromatografii preparatywnej.

ChA-79

Ustalenie dokładności metod oznaczania tłuszczu w mleku i w produktach mleczarskich

The Precision of Methods for Determination of Fats in Milk and Milk Products

M. ŁUCZAK, C. BARSKA

Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Porównano wyniki oznaczeń procentowej zawartości tłuszczu w mleku odtłuszczone, serwatce, maślanie, kazeinie, serze twarogowym, lodach mlecznych i deserowych metodami butyrometrycznymi, stosowanymi w przemyśle mleczarskim, oraz metodami ekstrakcyjnymi: Röse'a i Gottlieba oraz Schmidta, Bondzyńskiego i Ratzlaffa.

Do oceny otrzymanych wyników zastosowano metody statystyki matematycznej i stwierdzono, że: 1) metoda butyrometryczna określania tłuszczu jest wystarczająco dokładna do celów przemysłu mleczarskiego w zastosowaniu do sera twarogowego; 2) w zastosowaniu do mleka chudego, serwatki, maślanki i kazeiny, które zazwyczaj zawierają mniej niż 1% tłuszczu, wskazane byłoby stosowanie metody ekstrakcyjnej jako dokładniejszej.

Ponadto opracowano modyfikację metody butyrometrycznej w zastosowaniu do lodów śmietankowych i deserowych, pozwalającą na osiągnięcie większej dokładności.

ChA-80

Spektrograficzne oznaczenie Ga i In po ekstrakcji

The Spectrographic Determination of Ga and In after Extraction

H. MALESZEWSKA, T. STECIAK

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Minczewski*

Celem pracy było znalezienie metody oznaczania mikrogramowych ilości Ga, In i Tl w rudach. Pierwszym etapem czynności była chloroformowa ekstrakcja z roztworów wodnych kompleksów Ga, In i Tl z 8-hydroksychinoliną przy odpo-

wiednim pH. Jako roztwory buforowe stosowano bufor Brittona i Robinsona oraz Mc Ilvaine'a. Roztwory chloroformowe kompleksów nanoszono na proszek grafitowy i wzbudzano w łuku prądu stałego w połączeniu z iskrą w generatorze Feussnera. Stosowano spektrograf średniej dyspersji Q-24. Pomocnicze elektrody miedziane: górna — sitowa z próbką, dolna — rurka doprowadzająca tlen. W celu tłumienia pasm cyjanowych próbki wzbudzano w atmosferze tlenowej. Uzyskano w tych warunkach wykrywalność Ga i In równą 0,2 µg/ml.

ChA-81

Niektóre zakłócenia w analizie płomieniowej i sposoby ich usuwania

Some Interferences in Flame Analysis and Methods of Their Elimination

J. MALINOWSKI

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Minczewski*

Po stwierdzeniu, że zakłócenia emisji płomieniowej metali ziem alkalicznych, powodowane obecnością w badanym roztworze niektórych anionów, są wynikiem tworzenia trudno dysocjujących związków chemicznych, przystąpiono do poszukiwania sposobów usuwania tych zakłóceń.

W pracy opisano sposoby usuwania zakłóceń polegające na:

- 1) wiązaniu oznaczonego metalu w odpowiednie związki chemiczne łatwo dysocjujące w płomieniu;
- 2) wiązaniu zakłócającego anionu i eliminowanie jego wpływu na oznaczany metal;
- 3) podwyższaniu temperatury płomienia wzbudzającego.

ChA-82

Oznaczenie uranu w roztworach zawierających jony fosforanowe

The Determination of Uranium in Phosphate Containing Solutions

J. MALINOWSKI, M. BASIŃSKA, D. DANCEWICZ

*Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Minczewski*

Podczas wykonywania analiz niektórych roztworów zawierających jony uranowe w obecności jonów fosforanowych stwierdzono, że te ostatnie poważnie zakłócają tok analizy przeprowadzanej zarówno metodą węglanową jak i metodami ekstrakcyjnymi z zastosowaniem eteru etylowego lub fosforanu trójbutylowego.

Ustalono, że w przypadku metod ekstrakcyjnych zakłócenia można usunąć przez zastosowanie odpowiednich wysalaczy, np. azotanu glinu lub azotanu żelaza, mających zdolność kompleksowania jonów fosforanowych.

Omówiono dokładnie metodykę analizy roztworów zawierających jony uranowe obok jonów fosforanowych.

ChA-83

Kolorymetryczne oznaczanie żelaza, glinu, tytanu i magnezu w soli kuchennej

The Colorimetric Determination of Iron, Aluminum, Titanium and Magnesium in Common Salt

Z. MARCZENKO, A. STĘPIEN

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Czysta sól kamienna zawiera setne części procentu magnezu oraz tysięczne części procentu żelaza, glinu i tytanu. Opracowano metodę oznaczania wymienionych pierwiastków w soli kamiennej. Wstępnie z roztworu soli wydziela się oznaczane pierwiastki 8-hydroksychinoliną. Następnie oznacza się poszczególne pierwiastki metodami kolorymetrycznymi: żelazo z o-fenantroliną, glin — z aluminonem, tytan — z kwasem chromotropowym, magnez — z żółcienią tytanową. Zbadano wpływ innych pierwiastków na oznaczanie wyżej wymienionych i określono optymalne warunki wykonania każdego z zastosowanych oznaczeń kolorymetrycznych.

ChA-84

Polarografia związków nitrowych w cieczy Diversa

The Polarography of Nitrocompounds in Divers Liquid

J. MATYSIK

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Spośród licznych związków aktywnych polarograficznie w roztworach $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (cieczy Diversa) związki nitrowe dają fale najlepiej wykształcone. Powstałe maksima łatwo można stłumić. Połączenia nitrowe są w tym amoniaku nie rozpuszczalne z intensywnym zabarwieniem żółtym lub czerwonym. Zbadano polarograficznie około 50 połączeń. Wykazano liniową zależność i_d/c , przeprowadzono próby oscylograficzne, kulometryczne i woltamperometryczne. Zbadano wpływ składu amoniaku i zawartości innych składników na krzywe. Przeprowadzono z dobrym rezultatem próby oznaczenia nitrozwiązków o blisko leżących potencjałach półfali z mieszanin za pomocą ekstrakcji. Przeprowadzono próby oznaczenia liczby elektronów biorących udział w redukcji związków. Stwierdzono wyraźne różnice w zachowaniu się połączeń nitrowych w wodzie i amoniakach oraz podano próby ich wyjaśnienia.

342

ChA-85

Próby zastosowania elektrografii do półilościowego
oznaczania miedzi w mosiądzu

The Studies on Application of Electrographic Analysis
to Semiquantitative Determination of Copper in Brass

E. MICHALSKI, J. BADECKA-JĘDRZEJEWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

Badano możliwości oznaczania miedzi w mosiądzu w celu sprawdzenia przydatności metody elektrograficznej do półilościowej analizy innych stopów.

Analizę wykonano w oparciu o anodowe rozpuszczanie badanego stopu prądem o stałym natężeniu na nasyconej elektrolitem odpowiednio przygotowanej bibule filtracyjnej. W przypadku, gdy badany stop tworzy roztwór stały, masa m_a każdego rozpuszczonego składnika stopu wyraża się wzorem: $m_a = x_a \cdot M$, gdzie x_a — zawartość procentowa danego składnika w stopie, M — całkowita masa rozpuszczonego stopu. M obliczyć można ze wzoru: $M = k_s \cdot it$, gdzie k_s — równoważnik elektrochemiczny stopu. Odnosząc masę badanego składnika do powierzchni otrzymanego na bibule druku (w cm^2) otrzymujemy wartość zwaną gęstością druku. Porównując więc druk o gęstości nieznanej ze wzorcem znanych gęstości, można obliczyć procentową zawartość badanego składnika w stopie. W oparciu o powyższe dane oznaczano miedź w mosiądzu, stosując jako odczynniki nasyc. roztwór żelazocyjanku potasu i siarczek sodu. Otrzymane wyniki wykazują duże rozbieżności. Opracowanie statystyczne tych wyników nie pozwala zakwalifikować metody do półilościowego oznaczania miedzi w mosiądzu.

ChA-86

Amperometryczne miareczkowanie glukozy, fruktozy
i sacharozy bez przyłożenia napięcia zewnętrznego

The Amperometric Titration of Glucose, Fructose
Sacharose without External Voltage

E. MICHALSKI, K. CZARNECKI, M. IGNACZAK

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

W oznaczeniach wyzyskano bardzo wysoki potencjał utleniająco-redukujący roztworu nadchloranu cerowego w 1 n kwasie nadchlorowym. Odczynnik ten utlenia glukozę, fruktozę i sacharozę do kwasu mrówkowego i dwutlenku węgla. Reakcja przebiega bardzo wolno, co uniemożliwia przeprowadzenie bezpośredniego miareczkowania. Wobec tego do badanego roztworu cukru dodawano nadmiar utleniacza, mieszaninę ogrzewano przez pewien czas na łaźni wodnej o określonej temperaturze, a następnie odmiareczkowano nieprzereagowany nadmiar jonów cerowych mianowanym roztworem szczawianu sodu.

Miareczkowanie przeprowadzono metodą amperometryczną stosując układ składający się z nieruchomej elektrody platynowej i nasyc. elektrody kalomelowej.

Układ ten nie wymaga przyłożenia dodatkowego napięcia z zewnątrz. Punkt równoważnikowego nasycenia znajdowano graficznie, wyzyskując prostoliniową zależność natężenia prądu od ilości dodanego odczynnika. Podczas miareczkowania 5–10 mg badanych cukrów błąd oznaczenia wynosił średnio około 0,2%.

ChA-87

Zastosowanie amperometrii w kinetycznych metodach analizy substancji. I. Katalityczne oznaczanie rodanków

The Application of Amperometry in Kinetic Methods of Analysis. I. The Catalytic Determination of Thiocyanates

E. MICHALSKI, R. GROCHOWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

Pomiar natężenia prądu, stosowany w analizie amperometrycznej z dwiema elektrodami wskaźnikowymi, jest prostym sposobem śledzenia zmian stężenia substancji. Warunkiem powodzenia jest to, aby zmiany te nie przekraczały pewnych ustalonych doświadczalnie granic, w których istnieje prostoliniowa zależność pomiędzy natężeniem prądu a stężeniem substancji.

Na tej podstawie zbadano kinetykę reakcji utlenienia azydku sodu za pomocą jodu. Po dodaniu niewielkich ilości rodanku jako katalizatora można reakcję tę wyzyskać do mierzenia stężenia jonów rodankowych na podstawie efektu katalizy. W przypadku odpowiednio dobranych stężeń reagujących substancji otrzymuje się prostoliniowe odcinki krzywych katalitycznych w układzie natężenia prądu — czas.

Oceniamy szybkość reakcji — przy różnych ilościach dodanego katalizatora — z tangensów kątów nachylenia prostych do osi czasów. Inny wykres wyobrażający prostoliniową zależność pomiędzy stężeniem katalizatora a tangensem kąta nachylenia pozwala na ocenę stężenia katalizatora — rodanku.

ChA-88

Amperometryczne oznaczanie alkoholi wielowodorotlenowych bez przyłożonego napięcia zewnętrznego

The Amperometric Determination of Polyhydroxyalcohols without External Voltage

E. MICHALSKI, W. STAPOR

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

Do oznaczeń alkoholi wielowodorotlenowych zastosowano metodę amperometryczną bez przyłożonego napięcia zewnętrznego. Do badanego alkoholu dodawano nadmiar nadchloranu cerowego w obecności kwasu nadchlorowego. Reakcję prowadzono na gorąco przez 15 min. Po upływie tego czasu pozostały nadmiar nadchloranu odmiareczkowano nastawionym roztworem szczawianu sodu.

Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową. Punkt równoważnikowy wyznaczano graficznie.

Uzyskane wyniki, prostota aparatury i postępowania, dają tej metodzie przewagę nad dotychczas stosowanymi.

ChA-89

Identyfikacja i oznaczanie niektórych alkoholi alifatycznych za pomocą substancji chemiluminescencyjnych

The Identification and Determination of Some Aliphatic Alcohols with Chemiluminescent Reagents

E. MICHAŁSKI, M. TUROWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

Opracowano metodę identyfikacji alkoholi: metylowego, etylowego 96%-owego propylowych oraz izo-butyłowego III-rzędowego za pomocą substancji chemiluminescencyjnych. W tym celu wyzyskano wpływ katalityczny alkoholi alifatycznych na procesy chemiluminescencyjne metylowej i etylowej pochodnych dwuakrydyny.

Im wyżej w szeregu homologicznym znajduje się alkohol, tym niższa jest wartość pH, przy której powstaje lub wygasa się chemiluminescencja pewnej pochodnej dwuakrydyny. W celu wyznaczenia tej charakterystycznej dla każdego alkoholu wartości pH stosowano roztwory buforowe. Stwierdzono, iż prostoliniowa zależność pomiędzy wielkością pH a ilością czystego alkoholu, przy której powstaje lub zanika luminescencja, pozwala na oznaczenie na tej drodze zawartości wody w alkoholu z dokładnością około 10%.

Stosując analogiczną zasadę opracowano także metodę pozwalającą na oznaczenie składu procentowego mieszaniny alkoholi metylowego i etylowego. Wartości pH, odpowiadające występowaniu świecenia lub jego wygaszeniu, pozostają w prostoliniowej zależności od udziału procentowego alkoholi metylowego i etylowego w danej mieszaninie.

ChA-90

Oznaczanie jonów Ag^+ metodą polarograficzną przy zastosowaniu anody węglowej

Polarographic Determination of Ag^+ Ions in Presence of Carbon Anode

M. MICHAŁSKI, T. MIAZGOWSKA

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Warszawa

Ponieważ oznaczenie srebra zwykłą metodą polarograficzną zawodzi, przeprowadzono serię doświadczeń, stosując jako anodę pałeczkę węglową (węgiel elektrodowy do analizy spektralnej) oraz 0,1 M KNO_3 jako roztwór podstawowy z dodatkiem 1%-owego roztworu żelatyny.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń zastosowano polarograficzne naczynko otwarte typu zlewkowego z lejkiem, umożliwiającym odprowadzanie rtęci katodowej, gdyż obecność jej na dnie naczynka powodowała znaczne zakłócenia w normalnym przebiegu krzywej.

Stwierdzono, że wysokość fali powstającej na początku krzywej przy potencjale zerowym z roztworu nieodpowietrzonego zawierającego jony Ag^+ jest ściśle proporcjonalna do stężenia tych jonów w granicach stężeń od $8 \cdot 10^{-4}$ do $1,1 \times 10^{-2}$ m. Zupełnie zadowalająca jest również odtwarzalność prądu dyfuzyjnego jonów Ag^+ oraz zgodność z prawem Ilkowica.

Bardzo dobre wyniki uzyskano stosując w identycznych warunkach metodę amperometrycznego oznaczania jonów Ag^+ za pomocą mianowanego roztworu KCl .

ChA-91

Ekstrakcyjne wydzielanie metali ciężkich z minerałów krzemianowych za pomocą Na-DDTK

The Extractive Separation of Heavy Metals from Silicate Minerals with Na-DDTC

J. MINCZEWSKI, J. CHWASTOWSKA, Z. MARCZENKO

Katedra Chemii Analitycznej Politechniki, Warszawa

Opracowano metodę wydzielania (zagęszczania) małych ilości metali ciężkich zawartych w minerałach krzemianowych przed ich oznaczaniem na drodze analizy spektralnej. Próbkę rozkłada się na mokro mieszaniną kwasów nadchlorowego i fluorowodorowego. Do otrzymanego roztworu o ustalonym i odpowiednim pH dodaje się dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego i wytrząsa się z czterochlorkiem węgla. Ekstrakcji ulegają karbaminiany metali ciężkich. Aby zapobiec ekstrakowaniu się obecnego zwykle w krzemianach w większych ilościach żelaza, zastosowano kwas sulfosalicylowy, który maskuje.

Zbadano wpływ obecności kwasu sulfosalicylowego na ekstrakcję poszczególnych metali ciężkich w postaci karbaminianów. Wydzielone metale oddziela się od rozpuszczalnika organicznego i części organicznej osadzając je na nośniku nieorganicznym.

ChA-92

Mikrochromatograficzne rozdzielanie i wykrywanie miedzi, kadmu, cynku, i niklu

The Microchromatographic Separation and Identification of Copper, Zinc and Nickel

J. MINCZEWSKI, A. FOLDZIŃSKA

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Opracowano metodę chemichromatograficznego rozdzielania i oznaczania Cu , Cd , Zn i Ni na bibule nasyconej ditizonem. Używając pasków bibuły o szerokości ok. 6 mm, ostro ściętych na końcu, uzyskano możliwość rozdzielania, wy-

346

krycia i szacunkowego określenia zawartości tych metali w stężeniach 1—10 $\mu\text{g/ml}$, zużywając tylko 0,025 ml roztworu badanego.

Metodę można stosować w obecności Pb, Bi, Fe, Hg i Ag (nie licząc pierwiastków nie reaguje z ditizonem). Kobalt przeszkadza w stężeniach równych stężeniu oznaczanych pierwiastków.

ChA-93

Ekstrakcyjne wydzielanie metali ciężkich z minerałów krzemianowych za pomocą ditizonu

The Extractive Separation of Heavy Metals From Silicate Minerals with Ditizone

J. MINCZEWSKI, B. KARCZEWSKA, Z. MARCZENKO

Katedra Chemii Analitycznej Politechniki, Warszawa

Opracowano metodę wydzielania (zagęszczania) małych zawartości metali ciężkich znajdujących się w niektórych minerałach krzemianowych przed ich oznaczeniem metodą spektralną. Do roztworu otrzymanego po rozłożeniu materiału badanego za pomocą kwasu nadchlorowego i fluorowodorowego dodaje się kwasu sulfosalicylowego, ustala właściwe pH i wytrząsa z chloroformowym roztworem ditizonu. Kwas sulfosalicylowy maskuje żelazo, zawarte zwykle w większych ilościach w krzemianach naturalnych. Zbadano wpływ kwasu sulfosalicylowego na ekstrakcję ditizonem poszczególnych metali ciężkich w wybranych optymalnych warunkach reakcji. Wydzielone metale ekstrahuje się na końcu z fazy rozpuszczalnika organicznego do fazy wodnej.

ChA-94

Miareczkowanie w środowisku niewodnym.

VII. Zastosowanie układu dwumetalicznego elektrod do miareczkowania redoks

The Titrations in Anhydrous Media. VII. The Application of Bimetallic Electrodes to Redox Titrations

J. MINCZEWSKI, S. KOŁYGA

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Wypróbowano stosowanie w miareczkowaniu potencjometrycznym redoks w środowisku niewodnym dwumetalicznych układów elektrod w zestawach Pt, Au, C, W, Mo, Ta.

Punkt końcowy miareczkowania wyznaczyć można tym sposobem we wszystkich zestawach wymienionych elektrod. Najlepsze rezultaty (największy skok potencjału) uzyskuje się z zestawami Pt-Ta, Au-Ta, Pt-C oraz Au-C.

ChA-95

Miareczkowanie w środowisku niewodnym.
VI. Reduktometryczne oznaczanie wanadu, miedzi, uranu, molibdenu
i żelaza po ekstrakcji w postaci oksynianów

The Titration in Anhydrous Media. VI. The Reductometric
Determination of Vanadium, Copper, Uranium, Molybdenum
and Iron after Extraction as Oxinates

J. MINCZEWSKI, S. KOŁYGA, L. WÓDKIEWICZ

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Opracowano metodę oznaczania V, Cu, U, Mo i Fe za pomocą potencjometrycznego miareczkowania roztworem octanu chromawego w dioksanie. Metale w postaci 8-hydroksychinolinianów przy odpowiednim pH ekstrahuje się chloroformem. Roztwór po rozcieńczeniu metanolem i zakwaszeniu stęż. H_2SO_4 miareczkuje się wprost w atmosferze beztlenowej.

Uzyskano możliwość oznaczania wymienionych metali począwszy od ilości 0,2—1 mg ze zwykłą dokładnością miareczkowania potencjometrycznego. Metodę zastosowano do oznaczania niektórych z tych metali w stalach stopowych.

ChA-96

Reakcje żelaza (III) i wanadu (V) z kwasem
nikotynohydroksamowym

The Reaction of Iron (+3) and Vanadium (+5) with
Nicotino-hydroxamic Acid

J. MINCZEWSKI, Z. SKORKO-TRYBUŁA

Katedra Chemii Analitycznej Politechniki, Warszawa

Przeprowadzono reakcje jakościowe kilku kationów z niektórymi kwasami hydroksamowymi typu fenoksyaceto- i naftyloaceto. Dają one reakcje barwne, lecz mniej czułe niż kwas nikotynohydroksamowy.

Dalsze badania prowadzono z kwasem nikotynohydroksamowym, ze względu na ugrupowanie dwóch azotów, interesujące z punktu widzenia tworzenia kompleksów, jak i dobrą rozpuszczalność w wodzie. Kwas nikotynohydroksamowy tworzy z jonem Fe^{3+} trzy kompleksy, których skład oznaczono fotometrycznie metodą Joba i sprawdzono metodą analizy logarytmicznej: kompleks FeR różowofioletowy o maks. absorpcji 470—480 m μ , trwały przy pH 2—2,5; kompleks FeR_2 pomarańczowożółty o maks. absorpcji 450 m μ , trwały przy pH 4; i kompleks FeR_3 żółty, trwały przy pH 5,25; 430 m μ . Wszystkie te barwne związki spełniają prawo Beera w zakresie stężeń 1—10 γ Fe/ml. Wartości stałych nietrwałości dla poszczególnych kompleksów są rzędu 10^{-4} , 10^{-8} — 10^{-9} i 10^{-13} .

Wanad tworzy kompleksy VR_2 , niebieskoszare, trwałe przy pH 4,1 o maks. absorpcji 470—500 m μ , i VR_3 , fioletowe, trwałe przy pH 8 o maks. absorpcji

530 mμ. Odpowiednie stałe nietrwałości są rzędu 10^{-6} i 10^{-9} — 10^{-10} . W granicach stężeń 1—20 γ V/ml spełniają prawo Beera.

Do przeprowadzenia powyższych badań konieczne było oznaczenie temp. topnienia i stałej dysocjacji kwasu nikotynohydroksamowego.

ChA-97

Kolorymetryczna metoda oznaczania indu z zastosowaniem ditizonu i 8-hydroksychinolinylu

The Colorimetric Determination of Indium with Dithizone and 8-Hydroxyquinoline

J. MINCZEWSKI, U. STOLARCZYK, Z. MARCZENKO

Katedra Chemii Analitycznej Politechniki, Warszawa

Opracowano kolorymetryczną metodę oznaczania małych ilości indu w postaci żółtego 8-hydroksychinolinianu po uprzednim wydzieleniu go przez ekstrakcję chloroformowym roztworem ditizonu. Połączenie wymienionych odczynników organicznych w dobranych odpowiednio warunkach reakcji powoduje, że metoda jest specyficzna. Zbadano i określono optymalne warunki chloroformowej ekstrakcji indu (III) w postaci ditizonianu i w postaci 8-hydroksychinolinianu. Zbadano szereg parametrów metody i wpływ obcych jonów na oznaczanie indu. Sprawdzoną na roztworach wzorcowych metodę zastosowano z powodzeniem do oznaczania śladowych zawartości indu w minerałach krzemianowych.

ChA-98

Kolorymetryczna metoda oznaczania talu z zastosowaniem ditizonu i rodaniny B

The Colorimetric Determination of Thallium with Dithizone and Rhodanine B

J. MINCZEWSKI, E. WIETESKA, Z. MARCZENKO

Katedra Chemii Analitycznej Politechniki, Warszawa

Opracowano kolorymetryczną metodę oznaczania małych ilości talu. Dwustopniowość metody: ekstrakcyjne wydzielenie ditazonem i kolorymetryczne oznaczanie talu rodaniną B powoduje, że metoda jest specyficzna. Wśród ditizonianów metali w ekstrakcie chloroformowym nie ma żadnego (poza talem), który by dawał reakcję z rodaniną B. Zbadano i ustalono krytyczne parametry metody, jak np. rozkład ditizonianów, utlenianie talu (I) (w pierwszym etapie) i ekstrakcja benzenem związku talu (III) z rodaniną B ($R.TlCl_4$) (w drugim etapie metody). Zbadano wpływ obcych jonów. Zastosowano metodę do oznaczania śladowych zawartości talu w minerałach krzemianowych.

ChA-99

Reakcja chromu z dwufenylokarbazydem (DFK) i dwufenylokarbazonem (DFKA)

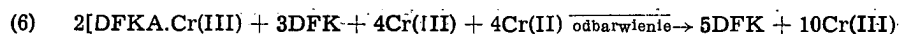
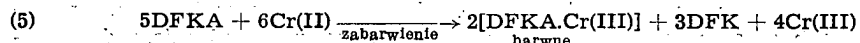
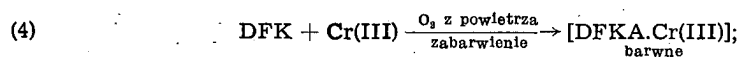
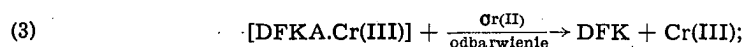
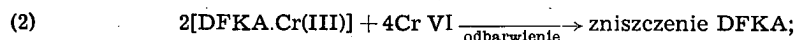
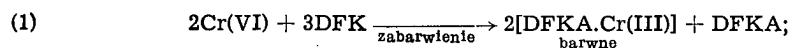
The Reaction of Chromium with Diphenylcarbazine and Diphenyl Carbazone

J. MINCZEWSKI, W. ŻMIJEWSKA

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Próbowano wyjaśnić mechanizm znanej reakcji barwnej chromianów z dwufenylokarbazydem. Potwierdzono znany z literatury fakt, że Cr (VI) reaguje z DFK, zaś Cr (II) reaguje z DFKA tworząc w obu przypadkach to samo barwne połączenie [DFKA.Cr (III)], którego budowa jest przedmiotem dalszych badań.

Zaproponowano i udowodniono metodami spektrofotometrycznymi i potencjometrycznymi przebieg następujących możliwych reakcji:



Stwierdzono również, że DFKA rozpuszczony w lodowatym kwasie octowym lub kwasie mrówkowym tworzy trwałe roztwory barwne o widmie absorpcji identycznym z widmem połączenia [DFKA.Cr (III)] maksimum przesunięte o 5 mμ. Barwa znika po rozcieńczeniu wodą. Podobne zabarwienie występuje po dodaniu DFKA do stęż. H₂SO₄ i HCl, jest jednak nietrwałe.

Można by stąd wnioskować, że barwa występująca w tej reakcji pochodzi od barwnej tautomerycznej formy DFKA, która może powstawać w warunkach reakcji i jest utrwalana przez Cr³⁺ oraz protony (w stęż. kwasach organicznych). Dalsze badania w toku.

ChA-100

Kolorymetryczne oznaczanie fenoli jedno- i dwuwodorotlenowych

The Colorimetric Determination of Mono- and Dihydroxyphenols

J. MŁODECKA

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Przeprowadzono porównawcze oznaczenia fenoli jedno- i dwuwodorotlenowych (fenolu, krezoli, ksylenoli, pirokatechiny, homopirokatechiny, rezorcyny, orcyny, o- i p-fenylofenolu) za pomocą p-nitroaniliny, 4-aminoantypiryny i 2,6-dwubromo-

chinonochloroimidu. Podano warunki wykonywania pomiarów kolorymetrycznych i zakresy stężeń oznaczanych substancji.

ChA-101

Oznaczanie hydrochinonu

The Determination of Hydroquinone

J. MŁODECKA

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Podano sposób oznaczania hydrochinonu (I) wyzyskujący jego reakcję z Fe^{3+} . W przypadku małych ilości I (powyżej 25 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$) reakcję przeprowadza się w roztworze zbuforowanym (pH 5,2), a następnie oznacza zredukowane żelazo kolorymetrycznie za pomocą α, α' -dwupirydylu. W przypadku wyższych zawartości I (powyżej 0,05 g w badanej próbce) po przeprowadzeniu utlenienia ekstrahuje się chloroformem produkt reakcji i określa jego zawartość jodometrycznie. Obecność rezorcyny nie przeszkadza oznaczeniu, pirokatechinę usuwa się przez wytrącanie za pomocą octanu ołowiawego.

ChA-102

Zasada nowej metody konduktometrycznego miareczkowania substancji powierzchniowo-czynnych chlorowodorkiem *p*-toluidyny

The Principle of the New Method for Conductometric Titration of Surface Active Substances with the *p*-Toluidine Hydrochloride

H. NIEWIADOMSKI, W. ZWIERZYKOWSKI

Katedra Technologii Tłuszczów, Politechnika, Gdańsk

Opracowano metodę ilościowego oznaczania substancji aniono-aktywnych typu alkilosulfonianów, alkilosiarczanów i alkiloaryłosulfonianów na drodze konduktometrycznego miareczkowania chlorowodorkiem *p*-toluidyny.

Uzyskanie podczas miareczkowania wodnych roztworów oznaczonej substancji krzywe zmiany przewodnictwa w zależności od ilości dodanego chlorowodoru *p*-toluidyny wykazują minimum. To minimum osiągane jest przy pewnym stałym stosunku molowym *n* chlorowodoru *p*-toluidyny do substancji powierzchniowo-czynnej. Wartości *n* są różne dla różnych substancji. Nie zależą one od stężeń miareczkowanej substancji i chlorowodoru *p*-toluidyny, od pH w zakresie pH 7 i od obecności soli nieorganicznych.

ChA-103

Spektrofotometryczne badanie kompleksu moryny z pierwiastkami ziem rzadkich

The Spectrophotometric Study of Morine Complexes with Rare Earth Elements

T. NOWICKA-JANKOWSKA, J. MINCZEWSKI

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Na podstawie zestawienia związków organicznych reagujących z ziemiami rzadkimi wytypowano związki organiczne, które powinny dawać reakcje z pierwiastkami ziem rzadkich, m.in. morynę. Stwierdzono, że moryna daje bardzo czułą reakcję z pierwiastkami ziem rzadkich, pozwalającą oznaczać spektrofotometrycznie ziemie rzadkie w roztworze o stężeniu rzędu 10^{-1} $\mu\text{g/ml}$. Reakcja nie jest jednak dogodna do celów analitycznych ze względu na duży wpływ pH.

Zbadano szczegółowo reakcję moryny z prazeodymem. Kompleks moryny z prazeodymem jest najtrwalszy przy $\text{pH} \sim 4,3$, rozkłada się całkowicie przy $\text{pH} \sim 3,3$. Zbadano skład kompleksu za pomocą szeregu metod spektrofotometrycznych. Dotychczasowe wyniki wskazują na stosunek prazeodymu do moryny w kompleksie niższym od 1.

Dalsze badania, mające na celu dokładne ustalenie składu kompleksu Pr i moryny oraz ustalenie wpływu pH na kompleksy moryny z innymi pierwiastkami ziem rzadkich, są w toku.

ChA-104

Czułość testu fluorescencyjnego dla aminokwasów

The Sensitivity of the Fluorescence Test for Aminoacids

J. OPIEŃSKA-BLAUTH, M. SANECKA, M. CHAREZIŃSKI

Zakład Chemii Fizjologicznej Akademii Medycznej, Lublin

Określono czułość testu fluorescencyjnego dla dwudziestu kilku aminokwasów w porównaniu z czułością reakcji ninhydrynowej, izatynowej i z alloksanem.

Dla większości aminokwasów czułość testu UV jest słabsza w porównaniu z reakcją ninhydrynową. Do wyjątków należały: tryptofan, tauryna i asparagina.

Ponadto przeprowadzono badania porównawcze, stosując: 1) lampę analityczną z filtrem Wooda; 2) lampę analityczną z filtrem Wooda, bibułę impregnowaną 1,2-naftochinono- i 4-sulfonianem sodu; 3) lampę analityczną „Chromatolit” (około 2500 Å).

Test fluorescencyjny zastosowano do wykrywania i identyfikacji mieszanin aminokwasów na chromatogramach bibułowych.

352

ChA-105

**Rozdzielanie związków kompleksowych miedzi z aminokwasami
od wolnych aminokwasów oraz jonów miedzi metodą
elektroforezy bibułowej**

**The Separation of Copper Aminoacid Complex Compounds
From Free Aminoacids and Copper Ions by Paper Electrophoresis**

J. OPIEŃSKA-BLAUTH, M. SZWAJ, M. KAŃSKI

Zakład Chemii Fizjologicznej Akademii Medycznej, Lublin

Metodami Manyaka, Murphy i Martella, Neuberga i innych otrzymywano związki kompleksowe miedzi z następującymi aminokwasami: glicyną, seryną, treoniną, kwasem asparaginowym, kwasem glutaminowym, asparaginą, glutaminą, lizyną i ornityną.

Metodami chromatografii bibułowej nie udało się rozdzielić jonów miedzi od wolnych aminokwasów i ich połączeń kompleksowych z miedzią. Większość związków kompleksowych miedzi z aminokwasami oddzielono od jonów miedzi i wolnych aminokwasów metodą elektroforezy bibułowej.

Określono optymalne warunki rozdzielania, rodzaj roztworu buforowego, jego pH, moc jonową, spadek potencjału i czas rozdzielania.

ChA-106

**Metoda chromatograficzna oznaczania glikoalkaloidów
w ziemniakach**

The Chromatographic Determination of Glycoalkaloids in Potatoes

A. PIERZCHALSKI

*Katedra Technologii Chemii Spożywczej i Towaroznawstwa Ładunków
Wyższej Szkoły Ekonomicznej, Sopot*

Opierając się na opracowanych i opublikowanych przez autora wynikach jakościowego rozdzielania glikoalkaloidów ziemniaczanych α -solaniny, α -chaconiny i demisyyny oraz cukrów w nich zawartych, opracowano metodę ilościowego oznaczania tych glikoalkaloidów obok siebie.

α -solaninę i α -chaconinę oznaczano ilościowo na dwóch drogach — z zawartości aglikonów, stosując metodę Alberti, oraz dla porównania po zhydrolizowaniu części cukrowej glikoalkaloidów z zawartości l-rammozy, po oddzieleniu jej od innych cukrów na drodze chromatografii bibułowej. Demisynę oznaczano po zhydrolizowaniu części cukrowej glikoalkaloidów z zawartości d-ksylozy, po oddzieleniu jej od innych cukrów na drodze chromatografii bibułowej.

ChA-107

**Zastosowanie metody chromatograficznej i polarograficznej
do oznaczania glikoalkaloidów w ziemniakach.**

**The Application of Chromatography and Polarography to
the Determination of Glycoalkaloids in Potatoes**

T. PIERZCHALSKI

*Katedra Technologii Chemii Spożywczej Towaroznawstwa Ładunków
Wyższej Szkoły Ekonomicznej, Sopot*

Omówiono dotychczasowe metody oznaczania glikoalkaloidów w ziemniakach ze szczególnym uwzględnieniem metody stosowanej w dotychczasowych pracach autora i metod nowych przez niego opracowanych.

W oparciu o własne metody oznaczeń ilościowych zbadano zmiany stężeń glikoalkaloidów w poszczególnych częściach ziemniaków uprawnych, dzikich i mieszańców w czasie ich wzrostu.

ChA-108

Oznaczanie gliceryny kwasem nadjodowym w obecności cukrów

**The Determination of Glycerol with Periodic Acid in the
Presence of Sugars**

F. POLAK, L. WILKOSZ

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zbadano wpływ stężenia kwasu siarkowego, czasu reakcji oraz rozcieńczenia na oznaczanie gliceryny kwasem nadjodowym metodą Fleury i Lange'a [*J. Pharm., Chim.*, 27, 107 (1933)]. Stwierdzono, że gliceryna utlenia się w przeciągu kilku minut, a glukoza i sacharoza w przeciągu kilku godzin — czas zależy w pewnym stopniu od ilości substancji utlenianej: 1 cząsteczka sacharozy zużywa 3 cząsteczki kwasu nadjodowego, a glukozy — 5 cząsteczek.

Przeprowadzone oznaczenia gliceryny w obecności glukozy lub sacharozy wykazały, że można oznaczać glicerynę w obecności sacharozy stosując utlenianie 3-minutowe; w obecności glukozy wyniki oznaczeń gliceryny są jednak za duże.

ChA-109

Ilościowe oznaczanie aminoheksóz 2,4-dwunitrofenylohydrazyną

**The Quantitative Determination of Aminohexoses
with 2,4-Dinitrophenylhydrazine**

J. POPOWICZ

Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok

Opracowano metodę fotometrycznego oznaczania 2,4-dwunitrofenylohydrazonów 2,5-anhydroheksóz, otrzymywanych z dezaminacji 10—120 µg aminoheksóz kwasem azotawym, wystarczająco czułą i dokładną ($\pm 1\%$) do analizy biochemicznej. Krzywe standardowe sporządza się z chlorowodorku glikozaminy.

Próbki aminoheksos w 1,5 ml 20%-owego kwasu tróchlorooctowego miesza się z 0,4 ml 10%-owego NaNO_2 i umieszcza na 15 min. we wrzącej łaźni wodnej, następnie dodaje się 0,3 ml 6%-owego mocznika i znów umieszcza we wrzącej łaźni na 15 min. Po oziębieniu dodaje się 0,1 ml 0,1%-owego roztworu 2,4-dwunitrofenylohydrazyny w etanolu i 0,5 ml buforu octanowego (2 m, pH 5). Próbki umieszcza się na 30 min. w temp. 37° , następnie dodaje po 3 ml 3%-owego NaOH i po 15 min. odczytuje w fotometrze Pulfricha przy $s = 1$ cm i filtrze S47.

ChA-110

Rozdział kwasów dwukarboksylowych na kolumnach chitynowych

The Chromatographic Separation of Dicarboxylic Acids on the Columns of Chitine Powder

J. POPOWICZ, M. JÓŻWIK

Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok

Opierając się na poprzednich własnych badaniach [Roczniki Chem. 31, 315 (1957)] rozdzielaliśmy na kolumnach chitynowych i celulozowych mieszaninę kwasów: szczawiowego, bursztynowego, glutaminowego, asparaginowego, winowego i cytrynowego. Ostrzejszy rozdział składników mieszaniny uzyskaliśmy na kolumnach chitynowych.

Stosowany rozpuszczalnik — propanol: woda: kwas octowy = (29 : 10 : 1).

Kolejność wypływu: a) na kolumnach chitynowych: kwasy glutaminowy, cytrynowy, bursztynowy, winowy, asparaginowy i szczawiowy; b) na kolumnach celulozowych: kwasy szczawiowy, bursztynowy i asparaginowy razem, następnie kolejno: cytrynowy, bursztynowy i winowy.

ChA-111

Wykrywanie potasu, rubidu, cezu i amonu w postaci krokonianów podwójnych

The Detection of Potassium, Rubidium, Cesium and Ammonium as Double Croconates

S. PREBENDOWSKI

Zakład Chemii Ogólnej Śląskiej Akademii Medycznej, Zabrze — Rokitnica

Opisany poprzednio sposób wykrywania sodu w postaci czerwonego NaKC_5O_5 można zastosować przez odwrócenie jako reakcję na K^+ , jeżeli w roli odczynnika użyć 0,2 lub 0,0025%-owego roztworu krokonianu sodowego, odpowiednio do wykrywanego stężenia K^+ . Sposób wykonania i uwarunkowanie metody są takie same, jak podczas wykrywania sodu. Czulość $0,017 \mu\text{g K}^+$ w stężeniu 1 : 1 000 000. Jednakże próba na potas nie jest specyficzna, gdyż intensywnie zabarwione krokoniany podwójne z sodem tworzą również rubid (1 : 300 000), cez (1 : 50 000) i amon

(1:800 000); w nawiasach podano graniczne stężenia wykrywanych kationów. W przypadku cezu zabarwienie jest pomarańczowe, nie czerwone, co obniża jego dostrzegalność. Lit nie tworzy krokonianu podwójnego ani z potasem, ani z sodem.

ChA-112

Wykrywanie kationu sodowego za pomocą krokonianu potasu

The Detection of Sodium with Potassium Croconate

S. PREBENDOWSKI, J. RUTKOWSKA

Zakład Chemii Ogólnej Śląskiej Akademii Medycznej, Zabrze — Rokitnica

Intensywna barwa bezwodnego krokonianu sodowo-potasowego [Prebendowski S., *Roczniki Chem.*, 31, 329 (1957)] pozwoliła na opracowanie bardzo czułej, specyficznej i prostej metody wykrywania Na^+ . Bładożółtą pozostałość po odparowaniu na porcelanie kropli 0,3%-owego roztworu krokonianu potasowego pokrywamy kroplą roztworu badanego. W razie obecności w nim Na^+ w stężeniu przynajmniej 1:100 000 występuje po odparowaniu na gorąco czerwone zabarwienie. W przypadku większych rozcieńczeń Na^+ stosujemy 0,005%-owy roztwór odczynnika, co pozwala wykryć jeszcze 0,017 μg sodu w stężeniu 1:1 000 000. Roztwory odczynnika są trwałe. Roztwór badany powinien mieć $\text{pH} > 4$ i być wolny od kationów tworzących trudno rozpuszczalne krokoniany, a także od Mg^{2+} , Li^+ i NH_4^+ , obniżających czułość próby. Potas, rubid i cez nie przeszkadzają nawet w dużym nadmiarze; w obecności 100-krotnej ilości każdego z nich można wykryć 0,037 μg Na^+ . Reakcja przebiega z jednakową czułością w roztworach azotanu, chlorku, ortofosforanów, siarczanu, wodorotlenku i szeregu innych soli sodu z bezbarwnymi lub słabo zabarwionymi (np. chromian) anionami.

ChA-113

Półilościowe oznaczanie niektórych kationów za pomocą krokonianu sodowo-potasowego

The Semi-quantitative Determination of Some Cations with Sodium-Potassium Croconate

S. PREBENDOWSKI, J. RUTKOWSKA

Zakład Chemii Ogólnej Śląskiej Akademii Medycznej, Zabrze — Rokitnica

Dostrzegalność drobnych ilości krokonianu sodowo-potasowego na porcelanie [Prebendowski S., *Roczniki Chem.*, 31, 329 (1957)] umożliwia półilościowe oznaczanie kationów tworzących trudno rozpuszczalne i jasno zabarwione krokoniany, tj. większości bezbarwnych kationów dwuwartościowych Me^{2+} . Jeżeli kroplę roztworu NaKC_5O_5 o znanej normalności C mieszać z równą objętościowo kroplą N — normalnego roztworu Me^{2+} , czerwone zabarwienie NaKC_5O_5 wystąpi po odparowaniu tylko wówczas, gdy $C > 2 N$. Używając odpowiedniego zestawu roztwo-

rów odczynnika można w kilku kolejnych próbach kroplowych określić w przybliżeniu N.

Powyższą zasadę wypróbowaliśmy na 0,35 do 0,00022 n roztworach siarczanu kadmu stwierdzając, że błąd oznaczenia nie przekracza $\pm 15\%$. Prowadzimy próby z innymi Me^{2+} oraz w kierunku uściślenia metody.

ChA-114

Wykrywanie i oznaczanie wody za pomocą organoizotiocyananosilanów

The Detection and Determination of Water with the Organic Isothiocyanate Silanes

J. PREJZNER

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki, Gdańsk

Kierownik Katedry: prof. dr inż. W. Rodziewicz

Organoizotiocyananosilany, pochodne silanu SiH_4 , służyć mogą w określonych warunkach do wykrywania i oznaczania wody, zwłaszcza w rozpuszczalnikach organicznych. Organizotiocyananosilany otrzymuje się zazwyczaj w reakcji odpowiednich organochlorosilanów z rodankami niektórych metali ciężkich. Są to substancje na ogół dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych; pod wpływem wody ulegają hydrolizie z utworzeniem kwasu rodanowodorowego i odpowiedniego silanolu. Ilość powstającego kwasu rodanowodorowego jest równoważna ilości wody zawartej w badanym materiale i pozwala na przeprowadzenie reakcji barwnej z roztworem chlorku żelazowego w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Czułość reakcji zwiększa się bądź przez dobór związku o odpowiednio aktywnych grupach organicznych, bądź przez dodatek substancji uczynniających rodnik izotocyananowy. Przeprowadzono ilościowe oznaczenia wody w szeregu rozpuszczalników organicznych i w ich mieszaninach, stosując do pomiarów ilościowych metody kolorymetryczne.

ChA-115

Chlorek srebra jako nośnik w spektrograficznej metodzie oznaczenia kadmu w uranie

Silver Chloride as a Carrier in Spectral Determination of Cadmium in Uranium

L. PSZONICKI

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Minczewski

Opracowano metodę spektrograficznego oznaczania kadmu w uranie jądrowo czystym za pomocą destylacji frakcyjnej. Proces destylacji oddzielano od procesu wzbudzenia próbki w łuku prądu stałego i przeprowadzano w specjalnie do tego celu zbudowanym piecu elektrycznym, pozwalającym na osiągnięcie temp. do 2500°C . Osiągnięto wykrywalność kadmu $0,01 \mu\text{g/g}$.

Jako wskaźnik, dodawany do próbki w celu zwiększenia wykrywalności, zastosowano chlorek srebra i przeprowadzono badania mające na celu wyjaśnienia mechanizmu jego działania. Dokonano badań wpływu chlorku srebra w zależności od dodanej ilości, jego zachowania się w czasie destylacji i kondensacji zanieczyszczeń oraz wpływu na intensywność linii spektralnych kadmu.

Stwierdzono, że w temp. destylacji powyżej 2000°C nośnik nie ma wpływu na proces destylacji, a natomiast w temp. 1800° i niższych zmienia on kinetykę tego procesu.

ChA-116

Spektrograficzne oznaczanie śladowych ilości ziem rzadkich metodą przesypu

The Spectrographic Determination of Traces of Rare Earths by the Powder Sifting Method

Z. RADWAN, B. STRZYŻEWSKA, J. MINCZEWSKI

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Opracowano metodę ilościowego oznaczania śladowych ilości ziem rzadkich w roztworach HCl i KF. Roztwór ziem rzadkich odparowuje się na proszku grafitowym i wprowadza do źródła wzbudzenia metodą przesypu, używając miedzianej elektrody sitowej.

Zastosowanie metody przesypu miało na celu możliwie najlepsze zredukowanie wzajemnego wpływu poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich przez uniknięcie procesu destylacji frakcyjnej. Użyto specjalnego źródła wzbudzenia powstałego przez połączenie łuku prądu stałego 4,5 A, 220 V z iskrą generatora Feussnera. Aby polepszyć warunki przesypu, dodawano do próbek NH_4NO_3 w ilości 5% ciężaru próbki. Używano linii analitycznych leżących w zakresie 3900—4200 Å. Pasma cyjanowe stłumiono przez zastosowanie atmosfery 80% O_2 + 20% A. Uzyskano wykrywalności rzędu 10^{-1} µg.

ChA-117

Bezpośrednie amperometryczne miareczkowanie bizmutu bez przyłożonego napięcia zewnętrznego

The Direct Amperometric Titration of Bismuth without External Voltage

W. RUSKUL

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

Bezpośrednie amperometryczne oznaczanie bizmutu bez przyłożonego zewnętrznego napięcia opiera się na reakcji: $\text{Bi}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}^- = \text{BiOJ} + 2\text{H}^+$. Roztwór soli bizmutowych miareczkuje się jodkiem potasowym w środowisku o określonym pH, zbuforowanym octanem sodowym. Podczas miareczkowania roztworu soli bizmutowych jodkiem potasowym posługujemy się ogniwem, w którym platynowa, nie wirująca elektroda wskaźnika jest anodą, a platynowa elektroda odniesienia

w nasyc. roztworze azotanu rtęciowego — katodą. Po każdorazowym dodaniu jodku potasowego do roztworu natężenie prądu początkowo wzrasta mniej więcej proporcjonalnie do stężenia dodawanego odczynnika aż do momentu osiągnięcia iloczynu rozpuszczalności BiOJ i powstania osadu. Wówczas stężenie jonów jodkowych gwałtownie maleje wskutek wytwarzania się osadu i wskazówka galwanometru cofa się. Dalsze dodawanie jodku potasowego powoduje ponownie wzrost natężenia prądu. Punkt równoważnikowy w tej metodzie ustala się graficznie z wykresu natężenia prądu — objętość dodawanego odczynnika. Metoda umożliwia oznaczanie od 200 mg do 2 mg bizmutu obok jonów ołowianych, kadmowych i miedziowych.

ChA-118

Turbidymetryczne oznaczanie jonów Hg^{2+} za pomocą kaprolaktamu

The Turbidimetric Determination of Hg^{2+} Ions with Caprolactame

H. SIKORSKA-TOMICKA

*Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok
Kierownik: zast. prof. lek. J. Popowicz*

Oznaczano turbidymetrycznie z dokładnością $\pm 3\%$ jony Hg^{2+} (1,0—0,4 mg w próbce) wyzyskując reakcję strącaniową zachodzącą z kaprolaktamem i KJ w środowisku silnie kwaśnym. Jony przeszkadzające: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , NO_3^- . Wpływ przeszkadzający NO_3^- można usunąć przez dodatek roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Wykonanie: do 1 ml analizy oziębionej do 0° dodaje się kroplami 0,5 ml stęż. H_2SO_4 , ponownie oziębia do 0° , dodaje 0,5 ml 20%-owego KJ, 2 ml 30%-owego kaprolaktamu, 1 ml 2,5%-owego roztworu gumy akacjowej i po uzupełnieniu 2,5 n H_2SO_4 do 10 ml i wyrównaniu temperatury prowadzi pomiar w fotometrze Pulfricha w warstwie 1 cm z filtrem L_2 wobec próby ślepej. Ilości Hg^{2+} odczytuje się z krzywej standardowej.

ChA-119

Oznaczanie śladowych zawartości wanadu w popiołach z grafitów. Zastosowanie metody „Copper-Spark”

The Determination of Trace Amounts of Vanadium in Graphite Ashes. Application of the Copper-Spark Method

S. SKALSKA, H. BARAŃSKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano metodę spektralną „copper-spark” oznaczania śladów wanadu w elektrodach grafitowych i surowcach węglowych. Zmielone próbki spalano, a popiół przeprowadzano do roztworu. Jako wewnętrzny wzorzec stosowano chrom. Wybrano linie analityczne $\lambda_V = 3102 \text{ \AA}$ i $\lambda_{Cr} = 3120 \text{ \AA}$. Zbadano wpływ napięcia, samoindukcji, czasu iskrzenia oraz obecności kwasów i pierwiastków współtowarzyszących.

szących w próbce na natężenie linii analitycznych. Stwierdzono „tłumiący” wpływ dużych ilości wapnia i magnezu. W przypadku małych zawartości tych pierwiastków (około 25 $\mu\text{g/ml}$) uzyskiwano dla wanadu wizualną wykrywalność $5 \cdot 10^{-9}$ g, w przypadku dużych (kilka $\%$ — $2,5 \cdot 10^{-8}$ g). Ilościowe oznaczenie w próbkach o małej zawartości alkaliów można było prowadzić od stężenia 0,5 $\mu\text{g/ml}$, a w przypadku dużych zawartości od 1 $\mu\text{g/ml}$. Ustalono optymalne warunki pracy: napięcie 15 KV, samoindukcja 0,03 mH, czas ekspozycji 30 sek.

ChA-120

Oznaczanie manganu we krwi

The Determination of Manganese in Blood

A. SMOCKIEWICZOWA, W. MIZGALSKI

*Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Akademii Medycznej, Poznań,
Pracownia Chemii Fizycznej Wydz. Farmaceutycznego Akademii Medycznej, Poznań
Instytut Balneoklimatyczny, Poznań*

W oparciu o metodę autorów oznaczania milimikrogramowych ilości kobaltu [Bull. Soc. Amis Sci, et Lettres Poznań, Ser. C, 8, 51 (1958)] i mikrogramowych ilości miedzi (Nature, 182, 53 (1958)) we krwi opracowano metodę oznaczania manganu w surowicy i krwi pełnej. Polega ona na połączeniu metody chromatograficznego wydzielenia na bibule manganu z soli popiołu surowicy i krwi oraz na spektrograficznym oznaczaniu Mn wobec wzorca wewnętrznego Ni. Poziom Mn wyznaczono na 50—120 μg w 100 g krwi. Stwierdzono przydatność metody do oznaczeń klinicznych.

ChA-121

Oznaczanie cynku we krwi

The Determination of Zinc in Blood

A. SMOCKIEWICZOWA, W. MIZGALSKI

*Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Akademii Medycznej, Poznań,
Pracownia Chemii Fizycznej Wydz. Farmaceutycznego Akademii Medycznej, Poznań
Instytut Balneoklimatyczny, Poznań*

W podobny sposób jak mangan (str. 360 niniejszego tomu) oznaczono zawartość cynku we krwi pełnej i w surowicy. Poziom Zn wyznaczono na 100—220 μg Zn w 100 g krwi. Stwierdzono przydatność metody do oznaczeń klinicznych.

360

ChA-122

Badanie procesu utwardzania żywic epoksydowych za pomocą absorpcji w podczerwieni

The Infra-Red Absorption Investigation of Hardening of Epoxy Resins

Z. SNOWACKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano metodę ilościowego oznaczania zawartości grup epoksy w czasie procesu utwardzania żywic epoksydowych i po ich utwardzeniu. Dla grupy epoksy stosowano pasmo analityczne $\lambda_e = 10,9 \mu$, a jako pasmo odnośne pasmo fenylowe $\lambda_f = 6,2 \mu$. W celu oznaczenia zawartości grup epoksy po upływie czasu t od chwili rozpoczęcia procesu utwardzania posługiwano się wzorem:

$$N_t^e = kA_x^f \frac{A_t^e}{A_t^f} \quad \text{dla } x \leq t$$

Dla $t < x$ stosowano wzór uproszczony: $N_t^e = kA_t^e$. Oznaczenia: N_t^e — zawartość grup epoksy w 100 gramach żywicy po upływie czasu t od chwili rozpoczęcia utwardzania; A_x^f — wartość absorpcji przy $\lambda_f = 6,2 \mu$ po upływie czasu x od chwili rozpoczęcia procesu utwardzania ($x \leq t$); A_t^e — wartość absorpcji przy $\lambda_e = 10,9 \mu$ po upływie czasu t ; A_t^f — wartość absorpcji przy $\lambda_f = 6,2 \mu$ po upływie czasu t ; k — stała.

ChA-123

Potencjometryczne i polarograficzne badanie kompleksu jonu uranylowego z kwasem askorbinowym

The Potentiometric and Polarographic Study of Uranyl Complexes with Ascorbic Acid

A. SOBKOWSKA

Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: prof. dr J. Mińczewski

Badano trwałość i budowę kompleksu jonu uranylowego z kwasem askorbinowym. Ogólne badania kompleksu przy różnych wartościach pH przeprowadzono metodą polarograficzną. Z logarytmicznej analizy fal polarograficznych można wnioskować, że redukcja uranu na rtęć jest jednoelektronowa i odwracalna w zakresie do pH około 5. Powyżej pH 5 fala polarograficzna jest zniekształcona ze względu na hydrolizę jonu uranylowego. Z różnicy wartości potencjału półfali w zakresie pH od 2 do 10 stwierdzono, że trwałość kompleksu rośnie w miarę wzrostu pH.

• Potencjometryczne badania trwałości i budowy kompleksu przeprowadzono w buforach askorbinianu amonu w pH ~ 4 ze względu na hydrolizę jonu uranylowego i nietrwałość kompleksu.

ChA-124

Analiza konformacyjna cukrów w bezwodnym metanolu

The Conformation Analysis of Sugars in Anhydrous Methanol

J. SOKOŁOWSKI

Katedra Chemii Organicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

W związku z prowadzonymi w tutejszej Katedrze badaniami azotowymi glikozydów wyłoniła się potrzeba przystosowania metod doświadczalnych Reevesa [*J. Am. Chem. Soc.*, 1499 (1959)] do środowiska niewodnego. Przeprowadzono próby zastosowania roztworu suchego amoniaku w bezwodnym metanolu z dodatkiem tlenu miedzi jako środowiska pomiarowego.

Wykonano pomiary dla szeregu glikozydów i ich pochodnych.

Pozytywne wyniki uzyskane w pomiarach polarymetrycznych i konduktometrycznych pozwalają wnioskować o możliwości rozszerzenia tego typu badań na substancje trudno rozpuszczalne w wodzie lub ulegające łatwo hydrolizie wobec amoniaku, natomiast trwałe i dobrze rozpuszczalne w bezwodnym metanolu.

ChA-125

Badanie szybkości powstawania azotowych glikozydów z drugorzędowych amin aromatycznych

The Studies on the Formation Rate of Nitrogen Glycosides from Secondary Aromatic Amines

J. SOKOŁOWSKI, S. KOLKA

Katedra Chemii Organicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Gdańsk

Zbadano względne szybkości powstawania *n*-glikozydów z *d*-glikozy i estru metylowego kwasu *n*-metylo-*p*-aminobenzoowego, kwasu *n*-metylo-*p*-aminobenzoowego, *n*-metyloaniliny, *n*-metylo-*p*-toluidyny oraz *n*-metylo-*p*-anizydyny.

Wyniki pomiarów wskazują na to, że szybkości powstawania *n*-glikozydów zależą od zasadowości amin i rosną ze wzrostem charakteru nukleofilnego atomu azotu grupy aminowej. Słabo zasadowy ester kwasu *n*-metylo-*p*-aminobenzoowego nie reaguje z cukrem nawet w ciągu dwunastogodzinnego ogrzewania substratów.

Chlorek amonu działa w opisanych reakcjach jako katalizator.

Wyniki przeprowadzonych prób pozwalają przyjąć hipotezę o nukleofilnym przebiegu reakcji podstawienia w cząsteczce *d*-glikozy.

362

ChA-126

Jonowymienna metoda rozdzielania radioizotopów
indu, antymonu, telluru i cyny

The Ion Exchange Method of Radioisotope Separation of Indium,
Antimony, Tellurium and Tin

I. STROŃSKI

Zakład II Instytutu Badań Jądrowych PAN, Kraków-Bronowice

Posługując się metodyką opisaną przez Sasakiego [Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 615 (1955)] a zastosowaną w praktyce przez Rybakowa i Strońskiego [Atomnaja Energijs, 5, nr 2 (1959)] oraz Miechiedowa i współpracowników podjęto dalsze badania nad rozdzielaniem telluru, antymonu, indu i cyny na Amberlicie IRA-400, który dotychczas nie był stosowany do tego celu.

Do rozdzielania wymienionych pierwiastków stosowano kolumny jonowymienne napełnione Amberlitem IRA-400, o wielkości cząstek około 30 μ . Przed rozdzielaniem anionit poddawano działaniu stęż. HCl z dodatkiem bromu.

Posługiwano się wskaźnikami promieniotwórczymi ^{113m}In , $^{113,123}\text{Sn}$, ^{124}Sb , ^{125}Sb oraz ^{127m}Te , o aktywności właściwej poniżej 10 μC każdy. Stężenia danego pierwiastka w 1 ml roztworu nie przewyższały 2 mg. W warunkach doświadczenia wspomniane pierwiastki adsorbują się w postaci anionów $(\text{InCl}_6)^{3-}$, $(\text{SnCl}_6)^{2-}$, $(\text{SbCl}_6)^{-}$, $(\text{TeCl}_6)^{2-}$.

Radioizotopy indu i antymonu wmywano za pomocą 3 n HCl, telluru — 1 n HCl, a cyny 2 n HClO_4 . Szybkość wyciekania eluatu wynosiła 0,04 ml. 0,03 cm^{-2} , min^{-1} .

Rozdzielono mieszaniny następujących pierwiastków: Sb, Te, Sn — Sb, In, Sn oraz In, Te, Sn. Stwierdzono, że metodą jonowymienną, stosując Amberlit IRA-400, można uzyskać z cyny naświetlonej neutronami termicznymi ^{125}Sb oraz ^{113m}In bez nośników, w radiochemicznie czystej postaci, przy czym ^{113}In można otrzymywać wielokrotnie.

ChA-127

Rozdzielanie cyny, antymonu i telluru na niektórych
anionitach

The Separation of Tin, Antimony and Tellurium on Some Anion
Exchangers

I. STROŃSKI, W. N. RYBAKOW

Zakład II Instytutu Badań Jądrowych PAN, Kraków-Bronowice (I. S.)
Laboratorium Zagadnień Jądrowych Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych,
Dubna (ZSRR) (W.N.R.)

- Prowadzone w ZIBJ badania nad promieniotwórczymi produktami reakcji kruszenia (spallation) jodu-127 protonami wysokich energii [Kuzniecowa M. J., Miechiedowa W. N., Rybakow W. N., Chaikin W. A., Atomnaja Energijs 4, 583

(1968)] skłoniły nas do opracowania metodyki rozdzielania cyny antymonu i telleru za pomocą anionitów produkcji radzieckiej.

Z literatury wiadomo, że wymienione pierwiastki adsorbują się z roztworów 3 n HCl na anionitach w postaci anionów $(\text{SnCl}_6)^{2-}$, $(\text{SbCl}_6)^{-}$ oraz $(\text{TeCl}_6)^{2-}$, które można wymyć 3 n HCl (SbV), 1 n HCl (TeIV) i 1,8 n HClO_4 [Sasaki Y., *Bull Chem. Soc. Japan*, **28**, 615 (1955)].

W doświadczeniach stosowano anionit o własnościach średnio zasadowych EDE-10P (kondensat polietylopoliaminy i epichlorohydryny, a pojemności wymiennej 9 mval/g dla 0,1 n H_2SO_4) oraz nowo zsyntezowany silnie zasadowy anionit ASD-2 (kondensat polistyrenu i trójmetylodwuaminy, o pojemności wymiennej 1,94 mval/g dla HCl).

Posługiwano się kolumnami o średnicy 2 mm i wysokości 100 mm, które napełniano anionitem o wielkości cząstek rzędu 25 μ . Przed procesem rozdzielania anionity poddawano działaniu stęż. HCl + Br_2 w celu zapobieżenia zmianom wartościowości rozdzielanych pierwiastków.

Badania prowadzono za pomocą wskaźników promieniotwórczych, stosując roztwory (3 n HCl) Sb^{124} , $\text{Te}^{127\text{m}}$ oraz $\text{Sn}^{113,123}$ o aktywności właściwej około 10 μC każdy.

Antymon wymywano 3 n HCl, tellur — 1 n HCl, a cynę 2 n HClO_4 . Szybkość wyciekania eluatu wynosiła 0,03 ml. 0,03 cm^{-2} . min^{-1} .

Rozdzielono antymon i tellur na anionicie EDE-10P oraz antymon, tellur i cynę na anionicie ASD-2.

Porównania rozdzielania Sb, Te i Sn na anionicie ASD-2 i na anionicie Dowex-1X8 wykazało, że jonit produkcji radzieckiej nie ustępuje amerykańskiemu.

ChA-128

Kulometria przy kontrolowanym potencjale

Coulometry at the Controlled Potential

K. SYKUT

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Metoda pozwala na prowadzenie określonego procesu elektrodowego w warunkach 100% wydajności prądowej w bardzo szerokim zakresie stężeń. Oznaczana substancja podlega bezpośredniemu procesowi elektrodowemu, który jest prowadzony przy stałym potencjale czynnej elektrody. Ilość substancji oblicza się na podstawie równania procesu elektrodowego z ilości ładunku zmierzonego za pomocą kulometru.

Opierając się na stwierdzeniu, że potencjał rozkładu rodanku w roztworach ca 0,01 n wynosi około +500 mV, opracowano metodę kulometrycznego oznaczania rodanku przy kontrolowanym potencjale z użyciem elektrody srebrnej. Wyniki oznaczeń prowadzonych przy pH 4 i potencjale elektrody srebrnej +180—190 mV względem norm. el. kal. w pełni potwierdziły przewidywania teoretyczne.

ChA-129

**Kulometr-kalkulator o bezpośrednim wskazaniu
ilości oznaczonej substancji**

The Direct Reading Coulometer

K. SYKUT

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Przyrząd służy do oznaczeń kulometrycznych przy kontrolowanym potencjale (primary process) oraz do miareczkowania kulometrycznego (secondary process). Działanie aparatu polega na pomiarze ilości ładunku użytego w procesie kulometrycznym oraz automatycznym przeliczeniu go na ilość substancji z zastosowaniem dowolnie wybranego mnożnika analitycznego.

Wyniki oznaczenia odczytuje się bezpośrednio w gramach po zastosowaniu mnożnika dziesiętnego na liczniku.

Zakres bezpośrednich wskazań 10^{-2} — 10^{-7} g. Rozrzut wyników poniżej 0,5%.

ChA-130

Czułość analizy chemicznej. Próba sprecyzowania definicji

**The Sensitivity of the Chemical Analysis. Attempts on the
Formulation of the Definition**

J. ŚWIĘTOSŁAWSKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Wychodząc z pojęcia czułości zdefiniowanego w sposób ogólny w literaturze, zaproponowano następujące wzory na określenie tej wielkości:

$$(1) \quad \gamma = \frac{k\sqrt{n}}{2t_p(\psi)s_R}; \quad (2) \quad \gamma = \frac{\sqrt{n}}{2t_p(\psi)s_c}$$

Oznaczenia symboli: s_R i s_c — standardowe odchylenia pojedynczego pomiaru odpowiednio wielkości pomiarowej R i stężenia c ; k — współczynnik proporcjonalności; $t_p(\psi)$ — argument funkcji Studenta; n — liczba pomiarów.

Wzór (1) można stosować wtedy, gdy stężenie oznaczane jest wprost proporcjonalne do wielkości pomiarowej R , wzór (2) wtedy, gdy ze względu na występowanie bardziej złożonej zależności pomiędzy stężeniem i wielkością pomiarową dogodniej jest przeprowadzać oszacowywanie błędów na podstawie danych na stężenie.

ChA-131

Metoda przybliżenia prostoliniowego w analizie instrumentalnej

The Method of Linear Approximation in Instrumental Analysis

J. ŚWIĘTOSŁAWSKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowana ogólna metoda oznaczania stężenia składnika w próbce nie wymaga stosowania wzorców. Metoda opiera się na założeniu upraszczającym dla dostatecznie małego zakresu stężeń (zależnego od błędów precyzji wielkości pomiarowej R).

Zależność pomiędzy wielkością R uzyskiwaną z pomiaru w dowolnej metodzie instrumentalnej i stężeniem c jest w przybliżeniu prostoliniowa.

Metoda polega na wyzniesieniu trzech wielkości pomiarowych: R_x ; $R_{x/n}$ i R_{x+a} , oznaczających odpowiednio wielkość pomiarową dla próbki o stężeniu x , dla próbki n -krotnie rozcieńczonej o stężeniu x/n i próbki z dodatkiem o stężeniu $x + a$. Wzór na stężenie oznaczane ma postać:

$$X = \frac{a(R_x - R_{x/n})}{(1 - 1/n)(R_{x+a} - R_x)}$$

ChA-132

Błędy precyzji w absorpcyjnej analizie spektrofotometrycznej układów wieloskładnikowych

The Precision Errors in Multicomponent Absorption Spectrophotometry

J. ŚWIĘTOSŁAWSKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Wyprowadzono wzory na błędy precyzji oznaczania stężeń w układach wieloskładnikowych, opierając się na następujących założeniach upraszczających:

$$(1) s_{k_{ij}} = 0; \quad i = 1, 2 \dots n, \quad j = 1, 2 \dots n; \quad (2) s_{c_{si}} = 0; \quad i = 1, 2 \dots n;$$

$$(3) s_{A_{m1}} \approx s_{A_{m2}} \approx \dots \approx s_{A_{mn}} \approx S_{p_m}$$

Błąd względny precyzji oznaczania stężenia (c_i) i -tego składnika można wyrazić jako funkcję:

$$\frac{s_{c_i}}{c_i} = f(k_{11}, k_{21} \dots k_{n1}; k_{12} \dots k_{n2}; \dots k_{1n} \dots k_{nn}; c_{s1}, c_{s2} \dots c_{sn}) S_{p_m}$$

Objaśnienia symboli: a) $s_{k_{ij}}$; b) s_{s_j} ; c) $s_{A_{mj}}$; d) s_{c_i} — standardowe odchylenia odpowiednio: a) współczynnika kalibracji ($k_{ij} = a_{ij}b$, gdzie a_{ij} — współczynnik absorpcji, b — grubość warstwy absorbującej) i -tego składnika przy j -tej długości fali; b) sumarycznego stężenia roztworu badanego przy j -tej długości fali; c) wartości absorpcji (A_{mj}) roztworu badanego przy j -tej długości fali; d) stężenia i -tego składnika.

ChA-133

Nowy selektywny wymiennicz kationów

The New Selective Cation Exchanger

W. SZCZEPANIAK

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu, Poznań

Otrzymano selektywny wymiennicz kationów przez kondensację moryny z kwasem m -hydroksybenzoesowym, fenolem i formaldehydem. Jonit ten ma wybitną zdolność wybiórczego sorbowania kationów w zależności od pH roztworu.

W obecności różnych stężeń kwasu octowego rozdzielono na tym kationicie szereg mieszanin kationów. Oddzielono: 1) glin od wapnia, magnezu, cynku i manganu, przy czym nie przeszkadza duży nadmiar tych pierwiastków; 2) żelazo od glinu i chromu; 3) żelazo od niklu i kobaltu; 4) cynę (IV) od ołowiu; 5) tor od lantanowców, a także tor od jonu uranylowego; 6) lantanowce od dużego nadmiaru wapnia, magnezu i cynku oraz lantanowce od żelaza.

Otrzymany wymiennicz kationów może znaleźć zastosowanie do rozdziału kationów w analizie i preparatyce.

ChA-134

Ebuliometryczne badanie 2,6-lutydyny i jej typowych zanieczyszczeń

Ebulliometric Examination of 2,6-Lutidine and Typical Contaminations

A. SZAFRAŃSKI

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Prosta kontrola laboratoryjna czystości substancji ciekłych ma zasadnicze znaczenie szczególnie w przypadku produktów przeznaczonych na eksport. Do tych ostatnich zaliczają się m.in. zasady pirydynowe.

2,6-lutydynę o temperaturze wrzenia $144.02 \pm 0.02^\circ\text{C}$ (V-ty stopień czystości cieczy wg skali Świątosławskiego) dawковано 2-pikoliną, 2,4-lutydyną i frakcją zasad pirydynowych, wrzącą w granicach $142-5^\circ\text{C}$ (tzw. frakcją trójstopniową). Zmiany temperatur wrzenia oraz różnic temperatur wrzenia i kondensacji przedstawiono graficznie. Przedyskutowano przebieg otrzymanych krzywych, które wyjaśniają szereg zjawisk występujących przy destylacji zasad pirydynowych oraz znajdują zastosowanie do celów analitycznych.

Temperatury wrzenia otrzymanych substancji czystych, oznaczone platynowym termometrem oporowym, zgodziły się z danymi literaturowymi.

ChA-135

Radiometryczne oznaczanie strat fosforanu trój-n-butyłowego (TPB) w procesie ekstrakcji azotanu uranylu

The Radiometric Determination of Tri-N-Butylphosphate Losses in the Extraction of Uranyl Nitrate

T. URBĄŃSKI

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Określono straty TBP w różnych stadiach cyklu ekstrakcji azotanu uranylu z roztworów kwasu azotowego. Ilościowe analizy TBP wykonywano metodą radiometryczną z użyciem TBP oznaczonego promieniotwórczym izotopem fosforu ^{32}P .

Syntezę znaczonego TBP przeprowadzono w reakcji bromku *n*-butylowego z promieniotwórczym fosforanem srebra, który otrzymano z fosforanu dwusodowego.

ChA-136

Chromatografia bibułowa nitropochodnych benzenu, toluenu i ksylenów

The Paper Chromatography of Nitro Derivatives of Benzene, Toluene and Xylenes

A. WAKSMUNDZKI, J. OŚCIK

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Celem pracy było znalezienie optymalnych warunków rozdzielania badanych substancji i zebranie materiału doświadczalnego na określenie zależności wartości R_f od położenia względem siebie grup NO_2 i CH_3 (momentów dipolowych). Rozdział chromatograficzny prowadzono stosując bibułę Whatmana nr 3, nasyconą frakcją ropy naftowej (t. wrz. $180\text{--}375^\circ\text{C}$). Faza ruchoma: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (8:2). Chromatogram rozwijano metodą wstępującą na dystansie 25 cm. Wywoływanie plamek: 1) odczynnik Janowskiego, 2) wodny roztwór hydroksyloaminy ze stęż. KOH. Użytkano dobre rezultaty rozdzielania badanych związków.

Otrzymane wyniki wskazują, że substancje o większych momentach dipolowych mają większą wartość R_f . Zależność R_f od wartości momentu dipolowego wyprowadzona przez Latinaka nie potwierdza się w każdym przypadku.

ChA-137

Zależność wartości R_F -substancji amfoterycznych od pH buforowanej bibuły

The Dependence of R_F -Value of Amphoteric Substances on pH of Buffered Filter Paper

A. WAKSMUNDZKI, E. SOCZEWIŃSKI

*Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin
Akademia Medyczna, Lublin*

Opisano zachowanie się substancji amfoterycznych o słabych własnościach kwasowych i zasadowych w procesie chromatografii rozdzielczej. W przeprowadzonych rozważaniach teoretycznych ujęto w formie wzoru zależność R_f od pH fazy nieruchomej, stałej dysocjacji kwasowej i zasadowej oraz od wilgotności bibuły i współczynnika podziału. Szczegółowo przedyskutowano czynniki wpływające na graficzny przebieg zależności $R_f = f(\text{pH})$. Zależność ta przedstawia się w formie krzywej dzwonowej, której kształt i położenie zależą od iloczynu kr (liczby podziału substancji) oraz stałych dysocjacji kwasowej i zasadowej.

Teoretyczne wnioski sprawdzono doświadczalnie na przykładzie 8-hydroksychinoliny i kwasu chinaldynowego.

ChA-138

Wpływ pojemności buforowej na stosunki podziału
elektrolitów organicznych w układzie: rozpuszczalnik
organiczny — roztwór buforowy

The Influence of the Buffer Capacity on the Partition
of Organic Electrolytes in The System: Organic
Solvent—Buffer Solution

A. WAKSMUNDZKI, E. SOCZEWIŃSKI, J. GROSS

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Znajomość izoterm podziału stanowi podstawę do teoretycznego opracowania warunków rozdziału substancji metodą chromatografii rozdzielczej lub ekstrakcji przeciwprądowej Craiga. Liniowy przebieg izoterm jest zawsze korzystny, gdyż jest to zasadniczy warunek symetryczności pasma. Nieliniowość przebiegu izoterm może powodować wiele różnych czynników. W przypadku rozdziału elektrolitów organicznych główną przyczyną nieliniowości izoterm są zmiany pH fazy wodnej w obrębie pasma. Zmiany te można zredukować stosując roztwór buforowy. Wówczas izoterma podziału wykazuje przebieg w kształcie wydłużonej litery S. Dla rozcieńczonych roztworów buforowych załamanie izoterm następuje już przy niskich stężeniach elektrolitu. Zwiększając pojemność buforową fazy wodnej otrzymuje się liniowy przebieg izoterm dla większego zakresu stężeń. Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że do rozdziału elektrolitów organicznych należy stosować roztwory buforowe o pojemności odpowiednio dobranej do stężenia rozdzielanych substancji.

ChA-139

Gazowa chromatografia syntetycznych kwasów tłuszczowych

The Gas Chromatography of Synthetic Fatty Acids

A. WAKSMUNDZKI, Z. SUPRYNOWICZ

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Zbudowano we własnym zakresie zmodyfikowaną aparaturę do chromatografii gazów. Modyfikacja dotyczyła oczyszczania gazu przemywającego, regulacji próżni, łączenia kolumn i detektora termistorowego.

Na powyższej aparaturze wykonano rozdział syntetycznych kwasów tłuszczowych z Kędzierzyna z przybliżonym oznaczeniem ilościowym niższych frakcji. Prace nad rozdziałem i identyfikacją składników wyższych frakcji w stanie półciekłym i stałym są w toku opracowywania.

ChA-140

Spektrofotometryczne oznaczanie wanadu i żelaza obok siebie

The Spectrophotometric Determination of Vanadium and Iron in Their Mixture

H. WAŁĘDZIAK, D. CIECIERSKA-STOKŁOSA, K. GORCZYŃSKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano metodę oznaczania śladowych ilości wanadu i żelaza obok siebie oraz ich zawartości sumarycznej na podstawie reakcji barwnej z kwasem benzo-hydroksamowym. Podczas obliczeń korzystano z metody „zastępczych współczynników absorpcji”. Pomiar absorpcji roztworów wykonywano przy długościach fali 385 mμ i 515 mμ oraz przy pH 6,9; 4,2; 2,5 i poniżej 2. Sprawdzono dokładność i precyzję metody na mieszaninach wzorcowych. Sumę wanadu i żelaza w zakresie stężeń 1—4 μg/ml oznaczano z błędem do 2%. Wanad i żelazo obok siebie dla tego samego zakresu stężeń oznaczano z błędem mniejszym od 15%.

ChA-141

Próby zastosowania metody przybliżenia prostoliniowego do spektrofotometrii absorpcyjnej w nadfiolecie

The Attempt on Application of the Method of Linear Approximation to Absorption U.V. Spectrophotometry

H. WAŁĘDZIAK, J. ŚWIĘTOSŁAWSKA

Zakład Fizyki Technicznej Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Zastosowano metodę przybliżenia prostoliniowego do spektrofotometrycznego oznaczania antracenu w celu przeprowadzenia badań metodycznych. Stężenie substancji oznaczanej (x) obliczano ze wzoru:

$$X = \frac{(A_x - A_{x/n})a}{A_{x+a} - A_x \left(1 - \frac{1}{n}\right)}$$

gdzie A_x — absorpcja roztworu oznaczanego, $A_{x/n}$ — roztworu rozcieńczonego n -krotnie, A_{x+a} — roztworu sporządzonego z dodatkiem, a — różnica stężeń roztworu z dodatkiem i roztworu oznaczanego. Wykonano oznaczenia x dla różnych a i n . Wprowadzono uproszczenie polegające na bezpośrednim pomiarze różnicy absorpcji i porównano precyzję i dokładność oznaczeń uzyskanych oboma sposobami. Szukano zależności błędu precyzji i dokładności od wartości a i n . Badano wpływ na precyzję takich czynników, jak błąd aparatu, grubość naczynek, wartość oznaczanych stężeń oraz sposób i warunki (temp.) sporządzania roztworów.

ChA-142

**Fotometryczne mikrooznaczanie śladowych ilości
miedzi w materiale roślinnym**

**The Photometric Determination of Trace Amounts
of Copper in Plant Materials**

L. WALEWSKI

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu, Łódź

Po zmineralizowaniu próbek oznaczano miedź przez fotometrowanie kompleksu dwuetylodwutiokarbaminianowego ekstrahowanego czterochlorkiem węgla. Uproszczono metodykę, rozdzielając fazy czterochlorkową i wodną za pomocą hydrofobowanej pipetki z balonikiem gumowym. Pomiarów ekstynkcji dokonywano na fotometrze Pulfricha w mikrokiuwetkach o grubości warstwy 5 cm i pojemności 1 ml, stosując filtr S42. Przy przeciętnej zawartości miedzi w roślinach rzędu $10^{-3}\%$ w odniesieniu do suchej substancji, oznaczeń można dokonywać w próbkach o masie 0,1 g z błędem nie przekraczającym 10%. Metoda może mieć także zastosowanie w analizie lekarskiej, np. do oznaczania miedzi w surowicy krwi.

ChA-143

**Miareczkowanie potencjometryczne alkaloidów w roztworach
niewodnych wobec elektrody adsorpcyjnej**

**The Potentiometric Determination of Alkaloids in Nonaqueous
Solutions with the Adsorption Electrode**

B. WALIGÓRA, M. POLUCH, B. MICHAŁEWICZ

Katedra Chemii Fizycznej i Elektrochemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Znane są liczne przykłady miareczkowania potencjometrycznego alkaloidów w roztworach niewodnych, jednak warunkiem umożliwiającym wykonanie oznaczenia w takich środowiskach jest konieczność istnienia przewodnictwa elektrycznego między elektrodą wskaźnikową a porównawczą. W przeciwnym razie przeprowadzenie miareczkowania jest utrudnione.

Zagadnienie ilościowego oznaczania alkaloidów w cieczach nie przewodzących elektryczności drogą potencjometrycznego miareczkowania udało się rozwiązać stosując mikroogniwo adsorpcyjne Kamińskiego (Kamiński B. *Rozprawy Wydz. Mat.-Przyr.* PAN, 1949, nr 3, 1).

W doświadczeniach użyto ogniwa $\text{Sb/žel/KCl } 0,1 \text{ n/Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{KCl } 0,1 \text{ n/Hg}$ połączonych z elektrometrem Lindemanna. Warstwy żelowe kontaktujące elektrodę wskaźnikową z elektrodą porównawczą sporządzano używając zolu gumy senealskiej. Jako materiału doświadczalnego użyto roztworów chininy, cynchoniny, atropiny, strychniny i brucyny w zakresie stężeń 10^{-5} — 10^{-2} mol/litr. Miareczko-

wanie prowadzono w bezwodnych rozpuszczalnikach: benzyna, cykloheksan, benzen, czterochlorek węgla, chloroform i aceton. Czynnikiem miareczkującym był roztwór kwasu tróchlorooctowego lub pikrynowego, przygotowany w takim samym rozpuszczalniku jak miareczkowany alkaloid. Najlepsze wyniki uzyskano w rozpuszczalnikach o niskiej stałej dielektrycznej. Miareczkując kwasem tróchlorooctowym stwierdzono, że ze wzrostem stałej dielektrycznej i momentu dipolowego rozpuszczalnika krzywe miareczkowania stają się coraz bardziej spłaszczone i nie występuje na nich ostre przegięcie w punkcie równoważnym. Nie zauważono tego, jeżeli alkaloidy miareczkowano kwasem pikrynowym. Zaobserwowano, że najkorzystniejsze warunki oznaczenia są wtedy, gdy jest duża różnica stałych dielektrycznych rozpuszczalnika i adsorpcyjnej warstwy żelowej.

ChA-144

Identyfikacja srebra, rtęci i ołowiu za pomocą piramidonu

The Identification of Silver, Mercury, Lead with Pyramidon

W. WAWRZYCZEK

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Olsztyn

Piramidon (1-fenyl-2,3-dwumetylo-4-dwumetyloaminopiramidon-5) odznacza się dość silnymi właściwościami redukującymi. Cechę tę wyzyskali różni badacze do wykrywania piramidonu.

Zdolność redukcji kationów i anionów zależy od pH i temperatury. To niejednakowe zachowanie się piramidonu w danym układzie wyzyskano w pracy niniejszej do odróżniania kationów pierwszej grupy analitycznej. Przygotowano roztwory o różnych stężeniach: azotanu srebrowego i rtęciowego, azotanu ołowianego oraz 5%-owy roztwór piramidonu.

Do małych probówek (80×8 mm) wlewano ok. 1 ml odpowiedniego roztworu azotanu srebrowego, 5—6 kropel roztworu piramidonu i mieszano. We wszystkich przypadkach stwierdzono, że powstaje natychmiast fioletowe, a po kilku minutach malinowe zabarwienie nie przechodzące do eteru i chloroformu. Po dłuższym czasie (zależnie od ilości Ag) roztwór odbarwia się. Roztwory azotanu srebrowego zakwaszone kwasem azotowym nie dają zabarwienia. Gdy jednak do próbki wrzucimy kryształek octanu sodowego, wówczas jego okolica barwi się intensywnie fioletowo.

W przypadku roztworów azotanu rtęciowego stwierdzono, że dopiero po kilku minutach pojawia się blade fioletowoniebieskie zabarwienie. Gdy jednak roztwór azotanu rtęciowego z piramidonem ogrzejemy lub zakwasimy kwasem azotowym, wówczas pojawia się natychmiast zabarwienie fioletowoniebieskie.

Roztwory azotanu ołowianego we wszystkich przypadkach nie reagują z piramidonem.

ChA-145

Wykrywanie piramidonu i antypiryny obok siebie

The Determination of Pyramidon and Antipyrine Present Together

W. WAWRZYCZEK

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Olsztyn

Piramidon (1-fenilo-2,3-dwumetylo-4-dwumetyloaminopirazolon-5) i antypiryna (1-fenilo-2,3-dwumetylopirazolon-5) znalazły zastosowanie w lecznictwie jako dominujące środki w szeregu pochodnych pirazonu. Stąd w literaturze znajdujemy wiele metod pozwalających odróżnić piramidon i antypirynę. Znacznie mniej natomiast spotykamy prac dotyczących wykrywania piramidonu i antypiryny obok siebie.

W pracy niniejszej podano metodę wykrywania piramidonu obok antypiryny za pomocą siarczanu ceru lub chlorku platyny i azotanu rtęciawego.

Odczynniki: 2%-owy roztwór żółtego hydratu krystalicznego siarczanu cerowego, 10%-owy roztwór chlorku platynowego, nasycony roztwór azotanu rtęciawego, wodne roztwory piramidonu i antypiryny o rozmaitych stężeniach.

Wykonanie: Do małych probówek wlewano ok. 1 ml roztworu piramidonu i antypiryny i dodawano po 1—2 kropel roztworu siarczanu cerowego. W obecności piramidonu powstaje zaraz fioletowe zabarwienie. Za pomocą tej reakcji można wykryć 0,012 mg piramidonu w 1 ml roztworu w obecności dowolnej ilości antypiryny, która z siarczanem cerowym nie reaguje. Antypiryna dopiero w nadmiarze siarczanu cerowego daje po ogrzaniu zabarwienie czerwono-pomarańczowe. Po wywołaniu reakcji na piramidon wlewano do probówek 5—6 kropel azotanu rtęciawego. W obecności antypiryny powstaje zaraz lub po chwili szary lub czarny gąbczasty osad. Osad ten po ogrzaniu ze stężonym kwasem azotowym daje czerwone zabarwienie. Za pomocą tej reakcji można wykryć ok. 0,030 mg antypiryny w 1 ml roztworu zawierającego dowolną ilość piramidonu.

Doświadczalnie stwierdzono, że czułość reakcji na antypirynę można zwiększyć, stosując roztwór siarczanu cerowego z dodatkiem chlorku platynowego (do 100 ml roztworu siarczanu cerowego dodajemy 2—3 kropel 10%-owego chlorku platynowego). W tym przypadku po dodaniu roztworu azotanu rtęciawego tworzy się natychmiast osad, jeśli w 1 ml badanego roztworu znajduje się ok. 0,015 mg antypiryny. Można też zastosować roztwór siarczanu cerowego z dodatkiem chlorku złota (do 100 ml roztworu siarczanu cerowego dodajemy ok. 0,5 ml 1%-owego roztworu chlorku złota).

II sposób: Do małych probówek wlewano ok. 1 ml roztworu piramidonu z antypiryną, a następnie po 1 kropli roztworu chlorku platynowego. W obecności piramidonu powstaje fioletkowieńskie zabarwienie. Wobec większych stężeń piramidonu (ok. 0,020 mg/ml) zabarwienie powstaje zaraz, w przypadku mniejszych (ok. 0,010 mg/ml) — po chwili lub natychmiast po ogrzaniu. Antypiryna nie daje żadnego zabarwienia. Jeśli teraz dodamy 5—6 kropel roztworu azotanu rtęciawego, wówczas w obecności antypiryny powstaje natychmiast szary lub czarny osad jeszcze w obecności 0,012 mg antypiryny w 1 ml roztworu.

ChA-146

Zastosowanie piramidonu do wykrywania kwasu azotawego

The Application of Pyramidon to the Detection of Nitrous Acid

W. WAWRZYCZEK

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Olsztyn

Piramidon (1-fenyl-2,3-dwumetylo-4-dwumetyloaminopirazolon-5) i antypiryna (1-fenyl-2,3-dwumetylopirazolon-5) znalazły zastosowanie w chemii analitycznej do wykrywania miedzi, kobaltu i żelaza. Mało natomiast spotyka się prac dotyczących zastosowania piramidonu jako reduktora kationów i anionów.

W pracy niniejszej zastosowano 5%-owy, świeżo przygotowany roztwór piramidonu do wykrywania jonów kwasu azotawego w obecności innych anionów i kationów.

I sposób: do ok. 1 ml badanego roztworu azotynu sodowego lub potasowego wlewano 3—4 krople roztworu piramidonu oraz 1—2 kropel 10%-owego kwasu octowego. Zależnie od ilości NaNO_2 lub KNO_2 powstaje zaraz lub po kilku sekundach fioletowe zabarwienie nie przechodzące do eteru, chloroformu, alkoholu amyloвого i czterochlorku węgla. W przypadku małych ilości jonów NO_2^- reakcję można przyspieszyć przez ogrzanie; można wykryć 0,009 mg NO_2/ml .

Obecność jonów kwasów: siarkowego, azotowego, jodowego, solnego, fosforowego, borowego, szczawiowego, cytrynowego, winowego i bromowodorowego w reakcji nie przeszkadza. Jony jodkowe dają w tym przypadku brunatny osad, który po ogrzaniu znika, a roztwór przyjmuje zabarwienie fioletowe. Pojawienie się tego osadu świadczy równocześnie o obecności azotynów, gdyż w ich nieobecności osad nie tworzy się. Obecność Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{3+} w reakcji nie przeszkadzają. Jony srebra z piramidonem dają zabarwienie fioletowo-niebieskie. Wykrywanie małych ilości NO_2^- w obecności Ag^+ : do badanego roztworu dodajemy NaCl , a następnie piramidonu i kwasu octowego. W analogiczny sposób przeszkadzają jony Fe^{3+} ; jeśli jednak reakcję przeprowadzimy w obecności KF (a także kwasu winowego), wówczas próba na azotyny jest dodatnia. Sole rtęciowe z piramidonem tworzą biały osad, nie przeszkadzający w wykrywaniu jonów NO_2^- . Osad ten w nadmiarze kwasu octowego rozpuszcza się, a roztwór, w razie obecności jonów NO_2^- , zabarwia się na fioletowo.

II sposób: ze względu na to, że wodne roztwory piramidonu ulegają dość szybko rozkładowi, zastosowano do wykrywania azotynów suchy odczynnik: 1 g piramidonu i 1,5 kg kwasu winowego lub cytrynowego dokładnie uciera się w moździerzu i przechowuje w ciemnych, szczelnie zamkniętych słoikach. Szczypkę tego odczynnika wrzuca się do badanego roztworu i miesza, w obecności azotynów roztwór barwi się fioletowo.

III sposób: do wykrywania azotynów zastosowano „mokry odczynnik” chloroformowy i alkoholowy.

a) Do badanego i zakwaszonego roztworu wlewamy kroplę nasyc. chloroformowego roztworu piramidonu i wstrząsamy. W przypadku małych ilości azotynów mieszaninę należy lekko ogrzać. Roztwór barwi się fioletowo.

b) Do ok. 1 ml badanego roztworu wlewamy kilka kropel mieszaniny złożonej z równych części: nasyc. alkoholowego (bezwodnego) roztworu kwasu winowego i takiego samego roztworu piramidonu. Roztwór zabarwia się na fioletowo.

ChA-147

Kolorymetryczna metoda oznaczania acetonu i kwasu acetoctowego w płynach ustrojowych

The Colorimetric Method for the Determination of Acetone and of Acetoacetic Acid in Biological Fluids

W. WIECHOWSKI

*Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Białystok
Kierownik: zast. prof. lek J. Popowicz*

Na podstawie jakościowej próby van Loo opracowano prostą metodę ilościowego oznaczania acetonu i kwasu acetoctowego. Sposób wykonania: do 1 ml roztworu (moczu, odbiałzonej krwi) dodajemy 0,5 g siarczanu amonowego i mieszamy do rozpuszczenia. Następnie dodajemy 12 mg nitroprusydku sodowego (lub 1 kroplę 25%-owego roztworu świeżo przygotowanego). Mieszamy, alkalicujemy przez dodanie 0,5 ml stęż. amoniaku, mieszamy. W czasie od 0 do 15 min powstaje fioletowe zabarwienie.

Reakcja zachodzi w pH od 7 do 10, w zakresie temp. od 0 do 20°C. Niektóre sole w większych stężeniach przeszkadzają w reakcji. Fizjologiczne stężenia soli w organizmie ludzkim nie przeszkadzają. Do odbiałczania używamy octanu uranilu.

Najmniejsze stężenie acetonu dające zabarwienie w powyższej reakcji wynosi 10 mg%, a kwasu acetoctowego — 1 mg%.

Ustalono skład barwnego wzorca złożonego z fuksyny zasadowej i z fioletu goryczkowego do oznaczeń w komparatorze lub w kolorymetrze Duboscq.

ChA-148

Metoda oznaczania sumy alkaloidów makowych w roślinie

The Method of Total Alkaloids Determination in Poppy Plants

Z. WIERZCHOWSKI, R. AKSANOWSKI, M. JURZYSTA

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Lublin

Opracowano metodę wagową oznaczania sumy alkaloidów w surowcu roślinnym. Za podstawę oznaczania ilościowego wzięto reakcję strącania alkaloidów kwasem krzemowolframowym. Nadto przyjęto, że głównymi alkaloidami występującymi w maku podczas okresu wegetacji są: morfina, kodeina, narceina, narkotyna i papaweryna. Czułość reakcji tych alkaloidów z odczynnikiem była duża: granica ujęcia = 0,02 do 0,05 mg, a granica koncentracji: 1/7000 — 1/20000.

Zbadano, że skład osadów krzemowolframianów jest stały i odpowiada stosunkowi — 1 mol kwasu/4 mole zasady. Osady te suszono w temp. 140—150°C do stałej wagi, a następnie prażono w temperaturze 700°. Z różnicy obu wagań obliczano ilość alkaloidów.

Wartości stosunków ilości tlenków SiO₂ i WO₃ do ilości osadów soli zgadzały się z wartościami wyliczonymi. Błąd względny oznaczeń nie przekraczał 5%. Cał-

kowiec ekstrahowano alkaloidy maku dwukrotnym wytrząsaniem na zimno z mieszaniną chloroformu i etanolu (9/1). Oczyszczano wyciągi wodne alkaloidów przez odparowanie do sucha i ponowne rozpuszczenie i przesączenie. Metoda daje powtarzalne wyniki. Odchylenie standardowe — 9.10, błąd względny: $\pm 4.4\%$.

ChA-149

Ilościowe oznaczanie aminokwasów metodą połączonej chromatografii kolumnowej i bibułowej

The Quantitative Determination of Aminoacids by Combined Column and Paper Chromatography

P. WIERZCHOWSKI, I. JANCZARSKI, D. KRUZE
Zakład Chemii Ogólnej Akademii Medycznej, Warszawa

0,2—3 mg mieszaniny aminokwasów białkowych rozdziela się na kolumnie o Φ 9 mm, wypełnionej skrobią, z zastosowaniem etanolu jako fazy ruchomej. Eluat zbiera się bezpośrednio na automatycznie przesuujących się arkuszach bibuły. Poszczególne frakcje poddaje się na kolejnych arkuszach chromatografii w kierunku poprzecznym, stosując metanol jako rozpuszczalnik.

Rozwinięty po zabarwieniu ninhydryną chromatogram ma postać wrzecionowatych plam, dobrze od siebie oddzielonych. Za podstawę oznaczeń przyjęto iloczyn z powierzchni plamy i średniej ekstynkcji mierzonej za pomocą przystawki do fotometru. Ilości poszczególnych aminokwasów białkowych odczytuje się z odpowiednich krzywych standardowych wykreślonych eksperymentalnie. Błąd oznaczeń nie przekracza 5%.

ChA-150

Bibuła kationitowana VI. Oznaczanie potasowców w handlowych preparatach alkaloidów i soli wapniowców

Cationite Paper. VI. The Estimation of Metals of the Sodium Group in Alkaloids and Calcium Salts

H. WITKOWSKI
Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu, Poznań

Opracowano prostą metodę oznaczania zawartości potasowców w solach wapniowców oraz handlowych preparatach alkaloidów. Badano około 0,01%-owy roztwór soli wapniowców lub alkaloidów. W celu dokonania oznaczeń przepuszczano 1,0 ml roztworu przez bibułę kationitowaną. Strefy zajęte przez wapniowce i potasowce uwidaczniano alkalicznym roztworem chinalizaryny. Nad strefą wapniowców znajduje się słabiej zabarwiona strefa zajęta przez potasowce, której powierzchnia daje pogląd na stopień zanieczyszczenia preparatu. W przypadku badania preparatów alkaloidowych strefę zajęta przez kationy zakreśla się ołów-

kiem, a następnie zanurza w odczynniku Dragendorffa. Strefa między czerwoną plamą alkaloidów a zakreśloną ołówkiem daje nam zawartość szukanych zanieczyszczeń.

Przez porównanie z odpowiednimi wzorcami wyniki interpretowano ilościowo.

ChA-151

Zastosowanie związków rtęcioorganicznych w analizie chemicznej

The Application of Organomercury Compounds in the Analysis

M. WRÓŃSKI

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu, Łódź

Stwierdzono, że związki rtęcioorganiczne typu RHgOH nadają się do miareczkowego oznaczania różnych związków siarki, także obok siebie. Produkty reakcji po dobraniu odpowiedniego reagentu są bezbarwne i rozpuszczalne, co umożliwia zastosowanie wskaźników zmieniających barwę w punkcie równoważnikowego nasycenia.

Do miareczkowania w roztworach wodnych najwygodniejsze okazały się alkaliczne 0,002—0,05 M roztwory kwasu o-hydroksyrtęciobenzoesowego. Większość oznaczeń można przeprowadzić w oparciu o ditizon, tiofluoresceinę i dwufenylokarbazon jako wskaźniki. Bezpośrednio można miareczkować siarczki i selenki wobec ditizonu, dwutiokarbaminiany wobec tiofluoresceiny i tiosiarczany wobec dwufenylokarbazonu. Błąd oznaczenia Na_2S nie przekracza 0,1 ml 0,002 N roztworu reagentu, w bardziej stęż. roztworach błąd jest odpowiednio mniejszy.

Szereg związków siarki, np. tiomocznik, tiowęglany, już po krótkim ogrzaniu z hydroksyrtęciobenzoesanem traci ilościowo siarkę, przy czym powstają odpowiednie kompleksy siarczków. Z nadmiaru nieprzereagowanego odczynnika można w ten sposób związki te oznaczać. Na tym oparto metody ilościowego oznaczania obok siebie różnych związków siarki, m.in. Na_2S — tiomocznik, Na_2S — wielosiarczki — tiosiarczany, tiowęglany — ksantogeniany, H_2S — COS — CS_2 .

Połączenia typu RHgSNa można wyzyskać do miareczkowego oznaczania metali, przy czym powstają związki o wzorze RHgS—Me—SHgR .

Niektóre substancje ulegające łatwo redukcji można oznaczać z nadmiaru nie zużytego Na_2S lub H_2S , np. NaNO_2 , który w odpowiednich warunkach można ilościowo zredukować po NH_2OH .

Miareczkowanie merkurometryczne można prowadzić również w roztworach niewodnych, np. w toluenie. W tym przypadku należy stosować roztwór chlorortęciotoluenu w toluenie i dwu- β -naftylotiokarbazon jako wskaźnik.

Wiele barwników i związków mających zdolność do fluorescencji staje się po wprowadzeniu do ich cząsteczki grupy —HgOH czułymi odczynnikiemami na związki siarki, np. rtęciowana fluoresceina, o której nieznaczne ilości związków siarki powodują zanik zdolności do fluorescencji. Wyzyskano to do rozpoznania i oznaczania związków siarki.

ChA-152

Laboratoryjna metoda szybkiego oznaczania skuteczności inhibitorów („metoda kropli”)

The Laboratory Method for Rapid Determination of Inhibitors Efficiency (Drop Method)

Z. WRÓBLEWSKA

*Zakład Gazownictwa, Kraków
Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla,*

Do zwalczania korozji stalowych rur odwiertów ropnych i gazowych stosowane są różne inhibitory. Dotychczas brak jest szybkich metod oznaczania ich skuteczności — badania terenowe są długotrwałe i nie dają dobrej korelacji z badaniami laboratoryjnymi. „Metoda kropli” jest bardzo szybka, gdyż pomiar można wykonać w ciągu 1 dnia. Polega ona na zmierzeniu stosunku podwójnej wysokości kropli do jej średnicy. Miara skuteczności dobrego inhibitora, tj. zapewniającego zwilżenie oliwą powierzchni chronionego metalu, jest mała wartość tego stosunku (między 0 a 1), inhibitora zaś nieskutecznego wartość 2, przy której kropla oliwy jest okrągła i nie zwilża metalu. Wykonano szereg pomiarów aparaturą skonstruowaną do tego celu.

ChA-153

Próby ilościowego chromatograficznego oznaczania aminokwasów w melasie

The Attempts of Quantitative Chromatographic Determination of Aminoacids in Molasses

S. ŻAGRODZKI, A. KURKOWSKA

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Celem pracy było ustalenie przydatności metod ilościowego, chromatograficznego oznaczania aminokwasów w kontroli procesu laboratoryjnego otrzymywania kwasu glutaminowego z melasu.

Stosowano metodę chromatografii bibulowej, technikę jednokierunkową, wstępującą. Badano melasy w kolejnych etapach przerobu, a mianowicie: 1) surowy; 2) odcukrzony metodą wapniową wg Steffena; 3) odcukrzony i poddany hydrolizie alkalicznej; 4) odcukrzony i poddany hydrolizie kwaśnej, 5) odcukrzony i odsolony.

W melasie surowym zidentyfikowano 7 aminokwasów (ilościowo oznaczono 7), a w melasie odcukrzonym — 6 (ilościowo 5), w melasie odcukrzonym i po hydrolizie alkalicznej — 1.

Do oznaczeń ilościowych zastosowano metodę planimetrowania powierzchni plam chromatograficznych na bibule oraz metodę jodometryczną wg Pope'a i Stevensa w wodnych ekstraktach plam chromatograficznych. Użycie ninhydryny jako wywoływacza plam chromatograficznych umożliwiło oznaczenie aminokwasów tylko w ich formie otwartej, co nie daje pełnego obrazu przemian poszczególnych aminokwasów w procesie otrzymywania kwasu glutaminowego z melasu.

378

ChA-154

**Próby bezpośredniego polarograficznego oznaczania
kwasu glutaminowego i asparaginowego w mieszaninie**

**The Attempts of Direct Polarographic Determination
of Glutamic and Aspartic Acids in Their Mixture**

S. ZAGRODZKI, A. KURKOWSKA

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Zbadano charakter fal polarograficznych występujących w buforowanych roztworach kwasów glutaminowego i asparaginowego. W oparciu o te badania próbowano określić możliwości zastosowania metody bezpośredniej rejestracji fal do ilościowych oznaczeń tych aminokwasów w ich mieszaninie.

Oba aminokwasy zbadano polarograficznie w porównywalnych warunkach stężeń i pH roztworów w celu wyeliminowania roztworu buforowego, dającego największe wysokości fal. Wzięto pod uwagę 4 bufor (fosforanowy o pH = 7, fosforanowy z kwasem cytrynowym pH = 8, boranowe o pH = 8 i 9).

Z porównania krzywych wzorcowych kwasu glutaminowego, otrzymanych z fal bezpośrednich oraz fal kompleksów miedziowych, wynika około 100-krotnie mniejsza czułość metody bezpośredniej (zakres badanych stężeń w metodzie bezpośredniej wynosi $50-220 \cdot 10^{-4}$ kwasu glutaminowego).

Wykonano liczne polarogramy i krzywe wzorcowe. Na podstawie tych wykresów można stwierdzić, że fale kwasu glutaminowego i asparaginowego, mimo trudności w uzyskaniu powtarzalnych wyników, można zastosować do badań ilościowych w czystych roztworach aminokwasów lub w obecności domieszek nieczynnych polarograficznie w badanym zakresie pH.

ChA-155

**Polarografia związków organicznych w ciekłym
bezwodnym amoniaku azotanu litu**

**The Polarography of Organic Compounds in Anhydrous Ammonia
Solution of Lithium Nitrate**

Z. ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Związki organiczne zachowują się w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ bardzo różnorodnie.

Wiele związków roztwarza się w tym rozpuszczalniku dobrze, rozpuszczalność innych jest praktycznie równa zero. W niektórych przypadkach podczas rozpuszczania zachodzą widoczne reakcje chemiczne jedno- lub kilkustopniowe o różnych szybkościach. Polarogramy takich związków, wykonane w różnych stadiach ich roztwarzania, wykazują niejednokrotnie duże różnice.

Pozytywne wyniki polarograficzne otrzymałem dla wszystkich badanych związków nitrowych, niektórych związków nitrozowych, dwuazowych, halogenkowych, oksychinonów, ketonów, heterocyklicznych.

W kilkunastu przypadkach otrzymałam maksima dające się często tłumić żelatyną.

Pewne połączenia, zawierające kilka grup funkcyjnych, czynnych polarograficznie dają 1 falę (równoczesna redukcja tych grup). Inne związki — przeciwnie — dają więcej fal, niż zawierają grup aktywnych polarograficznie (stopniowa redukcja grupy czynnej).

ChA-156

Titrimetrische Zirkonium Bestimmung des Rotschlammes

ANNA SCHNEER

Zentralforschungsinstitut für Physik, Chemische Abteilung, Budapest, Ungarn

Der Rotschlamm wird aufgeschlossen und der Zirkoniumgehalt neben den sämtlichen Begleitelementen titrimetrisch bestimmt. Beide angewandte Methoden wurden von dem Verfasser entwickelt. Aus Salzsäurelösung unter geeigneten Umständen selektiv gefälltes und stöchiometrisch zusammengesetztes Zr-Tetramandelat wird bei mehr als 2 mg Zr in Sodalösung, bei weniger als 2 mg (bis 0,1 mg) Zr in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Im ersten Falle wird die an das Zr gebundene Mandelsäure in alkalischem Medium permanganometrisch, im zweiten Falle in 70—90 Gew.-%-iger Schwefelsäure chromatometrisch titriert. Im ersten Falle genügt eine Einwage von 2—5 g, im zweiten eine von 0,5—2 g.

SEKCJA
TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ

TN-1

Badania reakcji Fe_2O_3 z chlorem w obecności węgla

The Investigations of the Reaction between Fe_2O_3 and Chlorine in the Presence of Coal

T. ADAMSKI, W. DEMBIŃSKI

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Praca jest częścią badań nad opracowaniem metody przerobu rud uranowych gazowym chlorem w obecności węgla. Zamierzeniem niniejszej pracy jest wyjaśnienie przebiegu ustalania się równowagi pomiędzy półtoratlenkiem żelaza, który przyjęto jako związek modelowy dla pierwiastków tworzących chlorki lotne, a chlorem w obecności węgla w przedziale temperatur od 250° do 800° .

Badano wpływ temperatury i stosunku Fe/U na rozkład chloru pomiędzy dwa produkty reakcji chlorowania: FeCl_2 i FeCl_3 , jak również przebieg reakcji w czasie. Badania przeprowadzono metodą statyczną i dynamiczną. Stwierdzono, że możliwy jest taki dobór parametrów, aby większość żelaza chlorowała się do nielotnego FeCl_2 , co może być wykorzystane w procesie technologicznym.

TN-2

Badania nad uzyskiwaniem uranu z rud przez działanie chlorem w obecności węgla

The Studies on Uranium Recovery from its Ores by Chlorine Action in the Presence of Coal

T. ADAMSKI, H. LEWANDOWSKI

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Chlorowano pięć typów krajowych rud uranowych o różnych zawartościach procentowych głównych składników. Stosowano chlor gazowy w temperaturach 1000 — 1200° w obecności węgla, zawartego w rudach bądź też dodawanego do rud. Uzyskane wyniki potwierdziły możliwość całkowitego wydobycia uranu z rud tą drogą. Przeprowadzono również próby chlorowania materiałów uranowych w wysokich temperaturach mieszaniną chloru i tlenku węgla jako czynnika redukującego. Stwierdzono, że w przypadku rud wydajności są gorsze aniżeli przy stosowaniu węgla.

TN-3

Badanie reakcji tlenku wapnia z chlorem w obecności węgla

Studies on the Reaction of Calcium Oxide and Chlorine in the Presence of Coal

T. ADAMSKI, M. MIELCARSKI

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Pracę tę przeprowadzono w związku z badaniami nad wydobywaniem uranu z rudy na drodze chlorowania. Tlenek wapnia potraktowano jako model tych składników rudy, które tworzą chlorki nielotne. Zbadano stopień przeszergowywania tlenku wapnia w zależności od czasu i granulacji.

Stwierdzono, że w niższych temperaturach (400°C) reakcja b. szybko zatrzymuje się (w czasie rzędu 1 min.) na skutek blokady powierzchni substratu przez produkt. Dlatego też praktycznie reakcja jest niezależna od czasu. Blokada jest tym szybsza, im gwałtowniejsza jest reakcja początkowa, a więc im większa jest całkowita powierzchnia substratu. Stopień przereagowania rośnie w miarę rozdrobnienia substratu, lecz grubość warstwy powstałego CaCl_2 na poszczególnych ziarnach maleje.

TN-4

Koksowanie węglowodorów metodą fluidyzacji. Piroliza metanu

The Coking of Hydrocarbons by Fluidization. The Pyrolysis of Methane

T. ADAMSKI, F. MUCHA

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Metoda rozkładu pirolitycznego naftalenu w złożu fluidalnym opracowana została przez jednego z autorów (T. A.) z innymi współpracownikami. Obecnie stwierdzono doświadczalnie możliwość rozkładu pirolitycznego metanu na złożu z koksu. Utworzony w reakcji węgiel wygląda stopniowo ziarna dając złożo o dobrych własnościach. Temperatura pirolizy 1100°. Proces może być zastosowany do otrzymywania czystego wodoru z metanu.

TN-5

Badania nad otrzymaniem dwutlenku uranu z roztworów węglanowych

The Investigations of the Preparation of Uranium Dioxide from Carbonate Solutions

ADAMSKI, K. PINKAS, S. RYKOWSKI

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych, Warszawa

Badano proces redukcji wodorem roztworów węglanowych do dwutlenku uranu. Redukcję prowadzono wodorem wytwarzanym elektrolitycznie. Zbadano wpływ temperatury, gęstość prądu, mieszania oraz materiałów elektrodowych. Zauwa-

żono katalityczny wpływ jonów Cu. Podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu reakcji $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ w obecności jonów Cu w potrawiennych roztworach węglanowych. Zaobserwowano, że redukcja $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ w roztworach otrzymanych przez trawienie alkaliczne rud uranowych zachodzi tylko w obecności jonu Cu.

TN-6

Badania składu produktów gazowych z procesów odgazowania, krakingu katalitycznego i pirolizy

The Examination of the Composition of Gaseous Products from Carbonization, Catalytic Cracking, and Pyrolysis Processes

A. ANDRZEJAK, J. GILEWICZ

Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań

W związku z prowadzonymi pracami nad procesem odgazowania węgla brunatnego oraz krakingu i pirolizy smół węglowych wyłoniło się zagadnienie szybkiej i dokładnej analizy otrzymywanych produktów gazowych. Do analizy gazów zastosowano metodę chromatograficzną, stosując kolumny wypełnione węglem aktywnym i żelazem krzemionkowym. Stwierdzono, że metoda chromatograficzna przewyższa znacznie inne metody, szczególnie pod względem szybkości wykonania analizy oraz umożliwia badanie próbek gazu w krótkich odstępach czasu, co z kolei pozwala na dokładne śledzenie przebiegu procesów odgazowania oraz krakingu i pirolizy.

TN-7

Reakcyjność odmineralizowanych koksów węgla brunatnych

The Reactivity of Demineralized Lignite Cokes

A. ANDRZEJCZAK, B. PIOTROWSKI

Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań

W czasie prób oznaczania reakcyjności w odmineralizowanych produktach odgazowywania w 200–1000°C krajowych węgla brunatnych stwierdzono, że usunięcie popiołu z koksów natrafia na przeszkody. Przeto zastosowano odmineralizowanie węgla surowych przed poddaniem ich procesowi odgazowania. Najwyższy stopień odmineralizowania uzyskano stosując metodę Radmachera i Morchauera. Zawartość części mineralnych w niektórych węglach brunatnych udało się zmniejszyć do poniżej 0,5%. Dalsze badania w toku.

TN-8

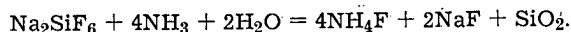
Badania nad amoniakalną hydrolizą fluorokrzemianu sodowego

Studies on the Ammonolysis of Sodium Fluorosilicate

W. AUGUSTYN

*Instytut Chemii Nieorganicznej
Politechnika Śląska, Gliwice*

W metodzie produkcji nieorganicznych fluorków z krzemowych związków fluoru odzyskiwanych w przemyśle nawozów fosforowych ważną rolę odgrywa hydroliza amoniakalna fluorokrzemianu sodowego:



Proces badano pod względem teoretycznym i technologicznym. W związku z tym wyznaczono przybliżone stężenia równowagowe w roztworze $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SiF}_6^{2-} - \text{F}^- - \text{NH}_3$ w interesującym dla technologii zakresie stężeń i temperatur oraz przebadano niektóre zjawiska związane z szybkością przemiany.

Opracowano proces produkcji stężonego roztworu NH_4F i krystalicznego NaF , wolnego prawie od krzemionki, przy wykorzystaniu do rozdzielu różnic w szybkości opadania. Odpowiedni charakter osadów zapewniono przez opanowaną krystalizację, prowadzoną z obiegiem drobnokrystalicznej frakcji NaF jako szczepionki.

TN-9

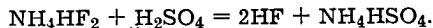
Badania nad wytwarzaniem fluorowodoru w reakcji wodorofluorku amonowego z kwasem siarkowym

Studies on the Preparation of Hydrogen Fluoride by the Reaction between Ammonium Hydrofluoride and Sulphuric Acid

W. AUGUSTYN, J. CHMIEL, M. GROBELNY

Instytut Chemii Nieorganicznej, Zakład Soli Mineralnych, Gliwice

W metodzie Instytutu Chemii Nieorganicznej opartej o krzemowe związki fluoru fluorowodór wytwarza się w reakcji:



Przez ogrzewanie ciekłej mieszanki substratów do temperatury zależnej od ciśnienia można z niej wydzielić prawie całkowicie fluorowodór przy nieznacznym, tylko ulocie kwasu fluorosulfonowego. Badano równowagę w układzie $\text{NH}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ między fazą gazową i ciekłą w interesującym dla technologii obszarze składu i temperatury. Wyznaczono efekty cieplne związane z odpowiednimi stopniami przereagowania. Opracowano parametry dla procesu technologicznego prowadzonego w aparaturze węglowej w sposób ciągły. Odpadkowy NH_4HSO_4 zaproponowano wykorzystać w przemyśle superfosfatu.

TN-10

Badania nad wytwarzaniem fluorku glinowego z wodorofluorku amonowego

Studies on the Preparation of Aluminium Fluoride from Ammonium Hydrofluoride

W. AUGUSTYN, L. FIRLUS, K. FRĄCKOWIAK

Instytut Chemii Nieorganicznej, Zakład Soli Mineralnych, Gliwice

W metodzie wytwarzania nieorganicznych fluorków z krzemowych związków fluoru odzyskiwanych w przemyśle nawozów fosforowych oparto produkcję fluorku glinowego na reakcji: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3$ zachodzącej do końca przy ogrzewaniu stechiometrycznej mieszaniny substratów do 450°C .

W zakresie teorii tego procesu stwierdzono kolejno tworzenie się $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, NH_4AlF_4 i AlF_3 .

Zbadano warunki powstawania wyżej wymienionych związków w mieszaninie reagującej w zależności od temperatury i aktywności tlenku glinowego. Określono warunki termicznego rozpadu kriolitu amonowego i kompleksowej soli NH_4AlF_4 . Ustalono parametry procesu technologicznego, który sprawdzono w półtechnicznej produkcji doświadczalnej.

TN-11

Badania nad wytwarzaniem wodorofluorku amonowego wolnego od związków krzemu i boru

Investigations on the Preparation of Ammonium Hydrofluoride Free from Silicon and Boron Compounds

W. AUGUSTYN, M. GROBELNY, J. CHMIEL

Instytut Chemii Nieorganicznej, Zakład Soli Mineralnych, Gliwice

Wodorofluorek amonowy otrzymany na drodze odparowania i termicznego rozkładu technicznego roztworu fluorku amonowego zawiera pewne ilości krzemionki, której obecność utrudnia zastosowanie go np. do wytwarzania bardzo czystego fluorowodoru. Problem czystości wodorofluorku amonowego opanowano na drodze destylacji tej soli.

Zbadano, że lotne fluorokompleksy krzemu i boru nie przechodzą do fazy gazowej w temperaturze wrzenia w pewnych warunkach składu roztworu NH_3 — HF — H_2O zawierającego SiF_4 i BF_3 .

Określono parametry zapewniające uzyskanie wolnych od boru i krzemu par o składzie odpowiadającym związkowi NH_4HF_2 . Opracowano proces technologiczny w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej przy użyciu węgla jako tworzywa aparaturowego.

TN-12

Badania nad powstawaniem wodorofluorku amonowego w termicznym rozkładzie fluorku amonowego w roztworze wodnym

Studies on the Formation of Ammonium Hydroxide During the Thermal Decomposition of Ammonium Fluoride in Aqueous Solution

W. AUGUSTYN, M. KRYSOWSKI, A. GATNIKIEWICZ, K. JAROCKA

Katedra Chemii Ogólnej B Politechniki, Gliwice

W metodzie Instytutu Chemii Nieorganicznej opracowanej dla produkcji nieorganicznych fluorków z krzemowych związków fluoru odzyskiwanych w przemyśle fosforowym odgrywa ważną rolę jako półprodukt wodorofluorek amonowy, powstający w termicznym rozpadzie fluorku amonowego przy odparowywaniu jego roztworu. Opracowano teorię procesu wyznaczając stany równowagowe w układzie $\text{NH}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$ między fazą ciekłą i gazową w zależności od temperatury wrzenia dla szerokiego zakresu wyjściowych stężeń fluorku amonowego w roztworze. Zbadano warunki przejścia jonu F^- do par jako podstawę do określenia wydajności materiałowej. Ustalono technologiczne parametry procesu i opracowano sposób prowadzenia go w aparaturze aluminiowej lub magnezowej. Zbadano korozję wymienionych tworzyw.

TN-13

Adiabatyczna ściśliwość wodnych trójskładnikowych roztworów azotanu wapnia i azotanów amonu, potasu i sodu

Adiabatic Compressibility of the Aqueous Ternary Solutions of Calcium Nitrate and Ammonium, Potassium, and Sodium Nitrates

B. BARANOWSKI, H. P. JAKOB, M. SARNOWSKI

Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu, Rostok (NRD), Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów

Do różnie stężonych wodnych roztworów azotanu wapniowego dodawano wzrastające ilości azotanów amonowego, potasowego lub sodowego i wyznaczano adiabatyczną ściśliwość tych roztworów.

Pomiar polegał na wyznaczaniu szybkości dźwięku w badanych roztworach na drodze optycznej metodą tzw. „wtórnych interferencji”. Stosowano fale ultradźwiękowe o częstotliwości 2,4 MHz uzyskiwane w generatorze kwarcowym. W temp. 25°C zbadano roztwory azotanu wapniowego w zakresie stężeń od 0,5—5 m/l przy dodatkach wymienionych azotanów do stosunku molowego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{XNO}_3$ od 1:0,3 do 1:3 w zależności od stężenia azotanu wapnia. We wszystkich przypadkach dodatek drugiego elektrolitu powodował zmniejszenie adiabatycznej ściśliwości. Z uzyskanych wyników wyznaczono parcjalne ściśliwości i objętości dodawanego elektrolitu i przedyskutowano ich przebieg w połączeniu z przebiegiem aktywności tych roztworów mierzonej metodą izopiesticzną.

Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach przeważają czynniki oddziaływań międzyjonowych, których nie można było przewidzieć ze zmian aktywności rozpuszczalnika w roztworach trójskładnikowych. Zaznacza się przy tym wyraźnie wpływ z jednej strony azotanu amonowego, z drugiej natomiast azotanów sodu i potasu.

TN-14

Zwilżanie minerałów niesiarczkowych zanurzonych w fazie wodnej przez kwas olejowy, naftę i ich roztwory

The Wetting of Non-Sulphide Minerals Immersed in Aqueous Phase by Oleic Acid, Kerosene, and Their Solutions

J. BARCICKI

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Lublin

Celem pracy było zbadanie warunków zwilżania powierzchni minerału (apatytu) pokrytej fazą wodną przez krople kwasu olejowego, nafty i ich mieszanin.

Wyprowadzono wyrażenie na energię wypieraną jednej cieczy przez drugą nie mieszającą się. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że w rozważanym przypadku zachodzi zwiększenie zwilżalności apatytu mieszaniną nafty i kwasu olejowego w porównaniu do przypadku czystego kwasu olejowego.

TN-15

Stany równowagi między tlenkami azotu, tlenkiem, kwasem azotowym i wodą oraz perspektywy wynikające stąd dla technologii produkcji kwasu azotowego

Equilibria between Nitrogen Oxides, Oxygen, Nitric Acid, and Water and Perspectives Arising from Here for the Technology of Nitric Acid Manufacture

E. BŁASIAK, W. JANICZEK

Chorzów

Opierając się na zaczerpniętych z literatury wartościach stałych równowagi dla reakcji utleniania tlenku azotu oraz reakcji dwutlenku azotu z wodą, obliczono dla różnych stężeń wyjściowych i temperatur stany równowagi złożonej w układach zawierających tlenek azotu, dwutlenek azotu, tlen, wodę i kwas azotowy.

Z obliczeń tych wynika teoretyczna możliwość otrzymywania z dużą wydajnością kwasu azotowego w fazie gazowej a także możliwość otrzymywania kwasu azotowego wysoko stężonego z tlenków azotu, tlenu i wody pod zwykłym ciśnieniem. Problemem, który może zadecydować o wprowadzeniu tej koncepcji w technice, jest znalezienie katalizatorów, które zapewniłyby zbliżenie się do stanu rów-

nowagi w czasie technicznie racjonalnym. W próbach poczynionych w tym kierunku uzyskano np. pod zwykłym ciśnieniem kwas azotowy o stężeniu 95% przy czasie reakcji rzędu 3 minut.

TN-16

Otrzymywanie koncentratów helowo-neonowych przy procesie rektyfikacji powietrza

The Manufacture of Helium-Neon Concentrates in the Process of Air Rectification

E. BŁASIAK, J. NADOLSKA

Chorzów

Przy procesach rektyfikacji powietrza, dla zabezpieczenia normalnej pracy kolumny rektyfikacyjnej, musi się stale odprowadzać gazy zawierające około 3% helu i neonu oraz 97% azotu. Celem wzbogacenia tych gazów w hel i neon wybudowano dodatkowy miedziany koncentrator, w którym po wykropleniu azotu mieszanka wzbogaca się do 75—80% gazów szlachetnych.

TN-17

Próba określenia efektywności procesu mieszania dla mieszadeł turbinowych

An Experiment on the Determination of Mixing Effectiveness of Turbine Mixers

H. BŁASIŃSKI

Katedra Inżynierii Chemicznej Politechniki, Łódź

Zbadano zużycie mocy mieszadeł turbinowych (odkrytych i zakrytych) w trzech geometrycznie podobnych układach dla cieczy wzajemnie nierozpuszczalnych: olej wrzecionowy-woda, wziętych w stosunkach objętościowych jak 1:4. Oznaczono stopień jednorodności układu w zależności od liczby obrotów i czasu mieszania. Średnica mieszadeł turbinowych odkrytych wynosiła $\frac{1}{3}$ średnicy mieszalnika, a mieszadeł turbinowych zakrytych $\frac{1}{4}$ średnicy mieszalnika.

Pomiary przeprowadzono w mieszalnikach z przegrodami i bez przegród. Do pomiaru momentu skręcającego zastosowano dynamometr sprężynowy, a wielkość momentu skręcającego notowana była na posuwającej się taśmie papieru milimetrowego umieszczonego na tarczy wału napędzającego.

Wyniki pomiarów ujęto w postaci tablic i wykresów, na których stopień jednorodności $\frac{N\tau}{V}$ przedstawiono jako funkcję zużycia energii $N\cdot\tau$ na jednostkę objętości układu mieszanego. Stwierdzono, że dla stopnia jednorodności $I < 60\%$ najbardziej efektywnie pracuje mieszadło turbinowe odkryte w mieszalniku bez przegród, a dla $I > 60\%$ mieszadło turbinowe odkryte w mieszalniku z czterema przegrodami.

TN-18

Badania nad budową supertomasyny

Studies on the Structure Calcinated Phosphate

W. BOBROWNICKI, J. KUBICKI

Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław

Wykonano syntezę fosforanu wapniowo-sodowego, podstawowego składnika supertomasyny. Przy pomocy metody rentgenowskiej ustalono występowanie dwóch form alotropowych, których temperaturę przejścia określono termoparą różnicową na około 690° .

Zbadano rozpuszczalność obu form fosforanu wapniowo-sodowego, jak i jego mieszanek z ortokrzemianem wapnia w cytrynianie amonu. Okazało się, że obecność krzemianu wapnia nie wykazuje korzystnego wpływu na stopień przemiany P_2O_5 .

Zbadano wpływ czasu i temperatury ogrzewania dla mieszanek supertomasynowych o stosunku molowym $Na_2O:P_2O_5 = 1:1$ na stopień przemiany P_2O_5 . Ustalono, że powyższy stosunek sody do P_2O_5 jest niewystarczający i daje stopień przemiany P_2O_5 w temperaturze 1200° około 80—85%.

Próbki supertomasyny ogrzewane w 900° wykazują wyższy stopień przemiany niż ogrzewane w temperaturze 1000° . Związane jest to zapewne ze zmianą mechanizmu reakcji powyżej temperatury 900° , co potwierdzają również badania na termoparze różnicowej wykazujące u próbek supertomasynowych drugi efekt cieplny w temperaturze około $980^{\circ}C$.

TN-19

Roztwarczanie apatyty przez fosforan trójmagnezowy

The Solubilization of Apatite in Magnesium Phosphate

W. BOBROWNICKI, J. KUBICKI, K. SŁAWSKI

Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław

Stwierdzono, że stopy fosforanu trójmagnezowego z apatytem „Kola” jak też z apatytem syntetycznym odznaczają się prawie całkowitą rozpuszczalnością w 2%-owym kwasie cytrynowym począwszy od czystego fosforanu trójmagnezowego aż do stosunku molowego apatyty do fosforanu trójmagnezowego 1:1. Stopy te posiadają w dość szerokim zakresie strukturę bezpostaciową, co stwierdzono metodą rentgenograficzną i metodą termiczną za pomocą termopary różnicowej. Po odszkleniu w stopach pojawia się faza, której diagram rentgenowski jest identyczny z nowo odkrytym związkiem $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$. Spadek rozpuszczalności odszklonych stopów w 2%-owym kwasie cytrynowym jest niewielki, co przypisuje się występowaniu związku podwójnego $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ dobrze rozpuszczalnego w 2%-owym kwasie cytrynowym.

TN-20

Otrzymywanie termofosfatu na drodze stapiania apatytu
z krzemionką i siarczanem wapnia przy równoczesnym wyzyskaniu
wydzielającego się dwutlenku siarki

The Manufacture of Thermophosphate by the Fusion of Apatite
with Silica and Calcium Sulphate with the Simultaneous
Utilization of the Evolving Sulphur Dioxide

W. BOBROWICKI, T. PIENIAZEK

Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław
Pracownia Fizykochemicznych Podstaw Technologii PAN, Wrocław

W pracy określono warunki powstawania termofosfatów o zawartości do 15% P_2O_5 rozpuszczalnego, uzyskując 100%-owy rozkład anhydrytu i 100%-owe wykorzystanie P_2O_5 . Jednocześnie stwierdzono, że w tym procesie reakcja odfluorowania apatytu nie zachodzi.

Badania rentgenograficzne stopów potwierdziły hipotezę o rozpuszczaniu się surowca fosforonośnego w szklawie krzemianowej, przy czym wtórne odszklenie przebiega w temperaturach 750—800°C w zależności od rodzaju stosowanego krzemianu, wykazując powrót do struktury apatytowej.

Stosując apatyt syntetyczny oznaczono również temperatury topnienia mieszanek.

TN-21

Przekrój pseudobinary $Ca_3(PO_4)_2$ — $Mg_3(PO_4)_2$ w układzie
potrójnym CaO — MgO — P_2O_5

The Pseudobinary Section $Ca_3(PO_4)_2$ — $Mg_3(PO_4)_2$ in the Ternary
System CaO — MgO — P_2O_5

W. BOBROWICKI, K. SŁAWSKI

Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław

Zbadano przekrój $Ca_3(PO_4)_2$ — $Mg_3(PO_4)_2$ w układzie potrójnym CaO — MgO — P_2O_5 na drodze termicznej, mikroskopowej, rentgenograficznej i objętościowej. W przekroju tym stwierdzono występowanie nowego związku chemicznego o wzorze $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ topiącego się niekongruentnie w temperaturze 1169°C. Współrzędne eutektyku są następujące: 66% $Mg_3(PO_4)_2$ i 1111°C, współrzędne perytektiku 48% $Mg_3(PO_4)_2$ i 1169°C. Stopy w zakresie od 48 do 70% $Mg_3(PO_4)_2$ łatwo jest uzyskać w stanie szklistym. Stwierdzono, że dodatek fosforanu trójmagnezowego do fosforanu trójwapniowego stabilizuje niskotemperaturową odmianę fosforanu trójwapniowego. Rozpuszczalność fosforanu trójwapniowego w 2%-owym kwasie cytrynowym znacznie spada przy dodatku fosforanu trójmagnezowego. Związek podwójny $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ rozpuszcza się w 2%-owym kwasie cytrynowym.

TN-22

Badania nad otrzymywaniem nowego nawozu fosforowego w oparciu o metafosforan wapniowy

Studies on the Preparation of a New Phosphatic Fertilizer Based on Calcium Metaphosphate

W. BOBROWNICKI, S. STOPA

Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki, Wrocław

Podano wyniki badań własności nawozowych metafosforanu wapniowego, które posłużyły do opracowania nowego typu nawozu fosforowego opartego na metafosforanie wapniowym. Produkt otrzymany przez stopienie metafosforanu wapniowego z 27%-owym dodatkiem apatyty i zahartowaniu w wodzie charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w cytrynianie amonowym jak i w 2%-owym kwasie cytrynowym.

Przedstawiono możliwości zmodyfikowania dotychczasowych metod produkcji metafosforanu wapniowego, obniżenia kosztów produkcji oraz własności nawozowe tego nowego skoncentrowanego nawozu fosforowego.

Omówiono również metodykę i wyniki niektórych badań nad mechanizmem uruchomienia P_2O_5 w metafosforanie wapniowym.

TN-23

Znaczenie nowo odkrytych solanek węglanych dla przemysłu chemicznego

The Significance of New Discovered Brine Wells for Chemical Industry

W. CHAJEC

Instytut Naftowy, Krosno

Poznane dokładnie wierceniami zasoby solanki jodkowo-bromkowej horyzontu najbogatszego w te składniki w rejonie Skoczowa wynoszą w przeliczeniu na możliwe do uzyskania produkty przemysłowe: 20 tys. ton jodu, 20 tys. ton bromu i 10 mlj ton soli kuchennej, zaś w rejonie Gdowa: 50 mlj ton soli kuchennej, 50 tys. ton jodu, 50 tys. ton bromu oraz 500 tys. ton magnezu.

Podano schemat kompleksowego wykorzystania wyżej wymienionych solanek.

Omówiono wyniki doświadczalnej produkcji jodu, która charakteryzuje się następującymi wskaźnikami: współczynnik sprawności wydobywania jodu z solanki — 0,95, współczynnik sprawności desorpcji — 0,86, współczynnik wydajności produkcji — 0,82; stopień czystości uzyskanego produktu surowego — 98%.

TN-24

Skład chemiczny gazu ziemnego kopalni Lubaczów oraz wyniki prób odsiarczania i odgazolinowania tego gazu

The Chemical Composition of Natural Gas from Lubaczów Well and the Results of the Experiments on its Desulphurization and Gasoline Removal from

W. CHAJEC, M. MARTYNEK
Instytut Naftowy, Krosno

Nowo odkryty gaz ziemny w rejonie Lubaczowa jest gazem gazolinowym, zawierającym węglowodory gazolinowe od C_3+ w ilości przeciętnie 30 g/Nm^3 (1,1% obj.), zaś metan 652 g/Nm^3 (91% obj.), azot 91 g/Nm^3 (7—8% obj.). Stwierdzono zawartość siarkowodoru ok. $1,5 \text{ g/Nm}^3$. Podano zależność zawartości siarkowodoru od warunków eksploatacji odwiertu.

Omówiono wyniki badań odsiarczania gazu lubaczowskiego w skali półtechnicznej metodą suchą z zastosowaniem Al_2O_3 , węgla oraz mokrą z użyciem etanolaminy. Scharakteryzowano sprawność osuszania gazu z zastosowaniem aktywowanego tlenku glinu i odgazolinowania gazu metodą ekspansyjną.

TN-25

Badanie kalcynacji bikarbonatu sodu metodą fluidyzacji

The Study of Sodium Bicarbonate Calcination by Fluidization

T. CZARNOTA, J. CIBOROWSKI
Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa

Przeprowadzono w skali wielkolaboratoryjnej doświadczenia nad kalcynacją bikarbonatu sodu w złożu fluidalnym metodą okresową oraz ciąglą. Badano kinetykę rozkładu bikarbonatu, określając wpływ temperatury, wielkość kryształów $NaHCO_3$, prędkość przepływu powietrza oraz zawartość dwutlenku węgla w przepływającym przez ładunek powietrzu. W metodzie ciągłej zbadano wpływ temperatury oraz czasu przebywania na stopień rozkładu bikarbonatu. Przeprowadzono również ciągle próby łącznego suszenia i kalcynacji w złożu fluidalnym bikarbonatu wilgotnego.

Stwierdzono, że warunki złoża fluidalnego sprzyjają procesowi rozkładu bikarbonatu.

TN-26

Niektóre zjawiska procesu odgazowania węgla

Some Phenomena of Coal Carbonization

Z. FRANKL
Katedra Chemiczna Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

Zbadano wpływ temperatur (200—800°C) wstępnego ogrzania węgla różnych typów i szybkości podgrzewania do tych temperatur na uzysk części lotnych w temperaturze 850°C. Zaobserwowano minima tych uzysków dla temperatur

ogrzewania ok. 400 i 700°C, to pierwsze słabo zaznaczone u węgla wyższych typów. Zwiększenie szybkości ogrzewania powodowało zwiększenie uzysku części lotnych u węgla niższych typów i zmniejszenie u wyższych typów.

TN-27

Regeneracja katalizatora wanadowego dla produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową

Regeneration of Vanadium Catalyst for Sulphuric Acid Manufacture by Contact Method

B. GŁUCHOWSKI

Fabryka Kwasu Siarkowego, Kielce

Zatrutą masę wanadową regeneruje się w urządzeniu posiadającym jedną półkę, a budową zbliżoną do aparatu kontaktowego, w temperaturze 580°C, przepuszczając przez masę mieszaninę gazowego chlorowodoru z powietrzem o stężeniu 4% HCl, przy szybkości przepływu 1200 l/kg/h, w ciągu ca 1 godz. czasu.

Opracowany sposób regeneracji usuwa żelazo i inne substancje blokujące nie tylko z powierzchni kontaktu, ale również z wnętrza granulek. Zregenerowana masa osiąga swoją pierwotną aktywność, a nawet ją przewyższa na skutek bardzo znacznego rozwinięcia powierzchni aktywnej zregenerowanego katalizatora, co zostało stwierdzone na drodze wyznaczenia izotermy adsorpcji metodą sorpcji dynamicznej.

TN-28

Sprawdzanie trzech metod otrzymywania węglanu magnezowego

The Verification of Three Methods of Magnesium Carbonate Preparation

J. F. GRĘBSKI, B. TRACZYK, H. HAMMER

Katedra Ceramiki Politechniki, Warszawa

Sprawdzono doświadczalnie trzy metody syntezy bezwodnego węglanu magnezowego:

I. Metodę R. Engela (1885 r.). Polega ona na strąceniu z roztworów siarczanu magnezowego i węglanu amonowego soli podwójnej $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, którą następnie poddaje się rozkładowi w temperaturze 130°—140°C w strumieniu suchego powietrza.

II. Metodę R. Marca (1911 r.) polegającą na ogrzewaniu w autoklawie w temperaturze 150°C jednonormalnych roztworów siarczanu magnezowego i węglanu amonowego w ciągu 3 godzin.

III. Metodę S. W. Potapienki (1932 r.), wykorzystującą reakcję pomiędzy roz-
tworami kwaśnego węgla sodowego i chlorku magnezowego. Otrzymano pre-
paraty o następujących składach

	Teoret.	Metoda		III
		I	II	
MgO	47,81	44,84		47,76
CO ₂	52,19	38,76	32,58	51,96
Straty prażenia	52,19	55,13	57,86	52,13

TN-29

Własności fluidalne katalizatora do konwersji CO

The Properties of Fluidized Catalyst for CO Conversion

A. JUSTAT, K. JANIO, Z. GORZKA

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki, Łódź

W niniejszej pracy określono szereg własności fluidalnych katalizatora Fe-Cr do konwersji CO o granulacji 0,1—0,6 mm.

Na podstawie danych doświadczalnych i rozważań teoretycznych wyznaczono wzór pozwalający w dogodny sposób obliczać wielkość prędkości krytycznej dla ciał silnie porowatych: ($W_{kr} = 1,27 \cdot 10^{-3} \frac{dz^2}{\mu} \cdot \gamma_{nas} \text{ m/sek}$). Zbadano wpływ współ-
czynnika smukłości reaktora H/D oraz wielkości ziarna na nieprawidłowości pro-
cesu fluidyzacji jak kanałowanie i pulsacja. Zbadano stopień erozji katalizatora
w stanie fluidalnym w zależności od szybkości liniowej gazu, wielkości ziarna
i czasu trwania procesu. Stwierdzono, że erozja katalizatora silnie rośnie ze
wzrostem prędkości liniowej gazu, ściślej wielkości $\frac{W}{W_{kr}}$. Zaobserwowano również
wzrost erozji ze wzrostem średnicy ziarna.

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono próbę uogólnienia zja-
wiska erozji. Okazało się, że sumaryczne straty katalizatora w czasie można
przedstawić za pomocą funkcji $y = ax^b$.

TN-30

Konwersja CO na katalizatorze fluidalnym

Carbon Oxide Conversion on Fluidized Catalyst

A. JUSTAT, K. JANIO, Z. GORZKA

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki, Łódź

Badano aktywność katalizatora żelazo-chromowego poddając konwersji gaz
świetlny. Doświadczenia wykonano z katalizatorami w warstwie nieruchomej
oraz w warstwie fluidalnej.

Stwierdzono, że stała aktywności katalizatora fluidalnego K jest czterokrotnie wyższa od stałej aktywności katalizatora w stanie nieruchomym. Zaobserwowano nieproporcjonalnie mały wzrost wydajności konwersji w miarę zmniejszania obciążenia katalizatora. Zjawisko to jest prawdopodobnie wynikiem wpływu procesów dyfuzyjnych na szybkość reakcji w zakresie bliskim stanu równowagi.

TN-31

Badania nad zgazowaniem pouranowych odpadów rudnych zawierających węgiel

Studies on the Gasification of Spent Uranium Ore Containing Coal

A. JUSTAT, K. JANIO, Z. GORZKA

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki, Łódź

Badania objęły oznaczenia składu rudy po oddzieleniu z niej uranu, wartości opałowej, skład części mineralnej — popiołu oraz temperatury spiekania, mięknięcia, topnienia popiołu i rudy.

Spośród własności fluidalnych badanej rudy pouranowej oznaczono maksymalną porowatość i stopień wywiewania rudy i popiołu.

Próby zgazowania tego rodzaju paliwa w złożu nieruchomym i w warstwie fluidalnej wykazują małą jego reaktywność z powietrzem oraz znaczne ilości unoszonego pyłu. Zgazowanie przy użyciu powietrza prowadzi do otrzymania gazu o zawartości 6—9% CO₂ i 18—20% CO.

TN-32

Kinetyka absorpcji dwutlenku chloru w wodzie

Kinetics of Chlorine Dioxide Absorption in Water

K. KAŁUSKI

Wydział Chemiczny Politechniki, Szczecin

Zmierzono współczynniki przenikania masy na aparaturze laboratoryjnej. W wyniku opracowania pomiarów dokonanych na aparacie absorpcyjnym ze zraszającymi ściekami stwierdzono, że główne opory leżą po stronie cieczy i są tego samego rzędu co opory po stronie gazu.

Dla serii pomiarów, w której zachowywano stałość $Re_g = 812$, Re_c zmieniał się od 30,4—78,0. Globalny współczynnik przenikania masy zmieniał się od 13,8—19,6 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{n} \cdot \text{atm}}$.

Graficznie znaleziono współczynnik przenikania ClO₂ po stronie gazu, który równał się 133 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{n} \cdot \text{atm}}$. Praca jest kontynuowana.

TN-33

Z badań nad reakcjami zachodzącymi przy wytwarzaniu dwutlenku chloru z chloranów

On the Investigations of the Reactions Occuring in Chlorine Dioxide Manufacture from Chlorates

J. KĘPIŃSKI

*University of Toronto, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry,
Toronto (Canada)*

Przeprowadzono badanie przebiegu reakcji w następujących układach:

- A. Chloran sodowy — chlorek sodowy
- „ — dwutlenek siarki
- „ — dwutlenek siarki — kwas podchlorawy.
- B. Chloryn sodowy — dwutlenek siarki
- „ — dwutlenek siarki — kwas podchlorawy.

Szybkość powstawania dwutlenku chloru mierzono śledząc zmiany spektrofotometrycznie zabarwienia roztworu przy długości fali 370 mμ. Ponadto obok opracowanej poprzednio metodyki zastosowano nowy sposób śledzenia zmian zachodzących we wstępnym okresie reakcji, używając samopisu z automatyczną kompensacją i szybkim posuwem taśmy.

Otrzymane wyniki wykorzystano do wyjaśnienia niektórych faktów znanych z praktyki przemysłowej, a dotychczas niezrozumiałych. Skonfrontowano je również z postulatami wynikającymi z mechanizmu reakcji proponowanego przez Rapsona.

TN-34

Otrzymywanie czterofluorku uranu

The Preparation of Uranium Tetrafluoride

Ł. KOHMAN, A. DEPTUŁA, R. PRZYTYCKA, J. BORYSOWSKI, S. RYKOWSKI

*Zakład Technologii Chemicznej, Instytut Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: doc. dr Tadeusz Adamski*

Z roztworu azotanu uranylu wytrącano metodą ciągłą nadtlenek uranu, rozkładano go termicznie do UO_3 i redukowano wodorem do UO_2 . Dwutlenek poddawano działaniu bezwodnego fluorowodoru otrzymując UF_4 . Proces redukcji przeprowadzano periodycznie w temperaturze ok. $600^\circ C$. Produkt pasywowano na zimno dwutlenkiem węgla. Zaobserwowano zmienne własności pyroforyczne dwutlenku uranu w zależności od temperatury redukcji i użytego materiału wyjściowego. Redukując U_3O_8 w temperaturze ok. $800^\circ C$ otrzymano dwutlenek o dużej odporności na działanie tlenu powietrza. Zaobserwowano korzystny wpływ prążeń trójtlenku uranu na proces redukcji. Badano reakcję dwutlenku uranu z gazowym fluorowodorem, przy czym określono parametry pozwalające na prowadzenie procesu w sposób ciągły.

398

TN-35

Otrzymywanie jądrowo czystego azotanu uranylu przez ekstrakcję fosforanem trójbutylowym (TBP)

The Preparation of Reactor-Grade Uranyl Nitrate by Tri-n-Butyl Phosphate (TBP) Extraction

W. KORPAK, C. DEPTUŁA

Zakład Technologii Chemicznej, Instytut Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: doc. dr Tadeusz Adamski

Opracowano metodę otrzymywania jądrowo czystego azotanu uranylu przez ekstrakcję TBP. Zbadano wpływ stężenia TBP w mepasynie oraz stężenia kwasu azotowego i azotanu uranylu w fazie wodnej na wydajność i selektywność ekstrakcji. Stwierdzono, że azotan uranylu otrzymany z roztworów o dużym stężeniu Ca, Ni, Mn, Mg, Cd, Cr, Al, Fe, V, As, Mo, B i Si zawierał jedynie około 20 ppm Fe, 0,1 ppm Cd i 0,1 ppm B.

Wykazano, że przemycie fazy organicznej, zawierającej azotan uranylu, wodą lub wodnym roztworem kwasu azotowego czy też azotanu uranylu powoduje dalsze oczyszczenie produktu. Zbadano wpływ chlorków, siarczków i produktów hydrolizy TBP na proces ekstrakcji azotanu uranylu.

TN-36

Zastosowanie ciekłych jonitów do ekstrakcji uranu

The Application of Liquid Ion Exchangers for Uranium Extraction

W. KORPAK, CZ. DEPTUŁA, T. URBĄŃSKI

Zakład Technologii Chemicznej, Instytut Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Przeprowadzono próby ekstrakcji uranu z roztworów syntetycznych i z siarczanowych roztworów potrawiennych za pomocą otrzymanych w kraju amin alifatycznych oraz kwasów alkilofosforowych.

Próby wykazały możliwość technicznego zastosowania ciekłych jonitów do sorpcji uranu i innych metali również z takich roztworów, których przerób przy pomocy klasycznych jonitów nie jest możliwy.

TN-37

Sorpcja uranu z roztworów węglanowych na silnie zasadowym anionicie

The Sorption of Uranium from Carbonate Solutions on Strongly Basic Anion Exchanger

W. KORPAK, K. MAJCHRZAK

Zakład Technologii Chemicznej, Instytut Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: doc. dr Tadeusz Adamski

Badano sorpcję uranu z roztworów węglanowych na silnie zasadowym anionicie. Stwierdzono, że ilość zaadsorbowanego uranu jest funkcją stężenia uranu, stężenia węglanów, pH i stężenia innych anionów znajdujących się w roztworze.

Wyliczono także skład sorbującego się kompleksu i stałe równowagi reakcji wymiany.

TN-38

Redukcja uranu w anionicie

Uranium Reduction on Anion Exchanger

W. KORPAK, K. MAJCHRZAK

*Zakład Technologii Chemicznej, Instytut Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: doc. dr Tadeusz Adamski*

Zauważono, że jon uranylowy, zaadsorbowany na silnie zasadowym anionicie Dowex 1 jako kompleks siarczanowy, ulega redukcji do U^{4+} . Reakcja redukcji jest silnie przyspieszana przez światło.

TN-39

Dezaktywacja i regeneracja mas wiążących do odsiarczania gazu syntezowego

Deactivation and Regeneration of Binding Masses for Synthesis Gas Desulphurization

W. KRAMARZ

Zakład Naukowo-Badawczy Zakładów Chemicznych, Oświęcim

Kontynuując prace nad uszlachetnianiem krajowych rud darniowych w celu zastąpienia nimi masy Lauta badano ilości węgla powstającego na skutek rozkładu organicznych związków siarki na masie. Zużyte masy poddaje się regeneracji celem powtórzenia ich zastosowania.

Miejscami aktywnymi w masach wiążących do odsiarczania gazu są defekty Schottky'ego, które chemisorbuja siarkę powstałą ze związków siarkowych w gazach syntezowych w podwyższonej temperaturze przy współudziale masy wiążącej.

TN-40

Zmiany fizykochemiczne substancji węgla brunatnego w procesie odgazowania

The Physicochemical Changes Brown Coal Substances During Carbonization

W. KUCZYŃSKI, A. ANDRZEJAK, W. RATAJCZAK, Z. SZARATA

Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań

Oznaczono wielkość powierzchni wewnętrznej użytych w badaniach węgla brunatnych i koksów pochodzących z różnych temperatur odgazowania (200—1000°C). Nadto prześledzono zmiany składu elementarnego i reakcyjności produktów w zależności od temperatury odgazowania.

TN-41

Wpływ ultradźwięku na szybkość usuwania zgorzeliny z niektórych stali stopowych i węglowych w roztworach kwasów mineralnych

The Influence of Ultrasonic on the Rate of Descaling Some Alloy and Carbon Steels in Solutions of Mineral Acids

W. KUCZYŃSKI, R. PIECZKA

*Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań,
Zakład Badawczo-Doświadczalny Hut Baildon, Katowice*

Zbadano w sposób systematyczny wpływ drgań o częstotliwości 1,5–2,5 MHz na szybkość usuwania zgorzeliny trzech stali: 1) stali 1H18N9T, 2) stali 3H13, 3) stali 10 w roztworach kwasu solnego i kwasu siarkowego oraz w tzw. mieszance Kruppa. Stwierdzono znaczne przyspieszenie procesu trawienia.

TN-42

Uaktywnianie kontaktu wanadowego do utleniania dwutlenku siarki

Activation of Vanadium Catalyst for Sulphur Dioxide Oxidation

W. KUCZYŃSKI, J. WESOŁOWSKI

*Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań,
Zakładowe Laboratorium Badawcze Poznańskich Zakładów Nawozów Fosforowych, Luboń*

Kontakty wanadowe używane do utleniania dwutlenku siarki po pewnym czasie obniżają swoją aktywność głównie wskutek zablokowania ich powierzchni siarczanem żelazowym. Jak wykazują przeprowadzone badania, aktywność kontaktów poddanych działaniu chlorowodoru w mieszaninie z powietrzem w temperaturach bliskich górnej granicy ich termicznej odporności ulega znacznemu zwiększeniu, przy czym często zachodzi również poważny wzrost powierzchni właściwej kontaktu. Podwyższenie aktywności zaobserwowano też w przypadku kontaktów, które pracowały bardzo krótko i nie mogły ulec zatruciu związkami żelaza.

TN-43

Próby wzbogacania niskoprocentowych krajowych rud manganowych przy pomocy hydrocyklonu

Experiments on the Enrichment of Indigenous Low-Grade Manganese Ores by Means of Hydrocyclone

W. KUCZYŃSKI, J. WOJCIESZEK

*Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań
Zakłady Wytwórcze Ogniw i Baterii „Centra”, Poznań*

Próby wzbogacania prowadzone z rudą pińczowską o składzie: H_2O — 2,25%, SiO_2 — 25,34%, Fe_2O_3 — 7,26%, $CaCO_3$ — 46,16%, MnO_2 — 13,76%, MnO — 4,23%. Do hydrocyklonu wprowadzano zawiesinę wodną rudy o różnych wielkościach

ziarna: 0,2 — 0,12 mm; 0,12 — 0,06 mm i poniżej 0,06 mm. Ilość rudy w zawieszynie od 10 g/l do 50 g/l.

W dotychczasowych doświadczeniach osiągnięto wzbogacenie rudy do zawartości 42% MnO_2 używając hydrocyklonu o konstrukcji i wymiarach dobranych w trakcie dłuższych prób oraz stosując najdrobniejszą frakcję rudy. Dalsze badania w toku.

TN-44

Wpływ stężenia kwasu fluorokrzemowego na własności krzemionki powstającej przy absorpcji SiF_4

The Influence of Fluorosilicic Acid Concentration on the Properties of the Silica Formed During the Absorption of Silicon Tetrafluoride

W. KUCZYŃSKI, B. ZAWADZKI

*Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań,
Zakładowe Laboratorium Badawcze Poznańskich Zakładów Nawczów Fosforowych, Luboń*

Badano wpływ stężenia kwasu fluorokrzemowego (w zakresie 0 — 20%) na własność krzemionki powstającej w procesie absorpcji i hydrolizy czterofluorku krzemu. Określano szybkość sączenia oraz szybkość i stopień odmycia żelu od kwasu fluorokrzemowego. Po wysuszeniu i wyprażeniu w 400°C oznaczono ciężar nasypowy krzemionki i tzw. liczbę olejową oraz badano jej własności adsorpcyjne.

TN-45

Nieorganiczna substancja mineralna w węglu

Inorganic Mineral Substance of Coal

J. KUHL

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

Nieorganiczna substancja mineralna w węglu składa się z minerałów rozpuszczalnych w wodzie, w 10 i 20% HCl oraz nierozpuszczalnych w tych roztworach. Przez spalanie węgla w temperaturach niskich — poniżej 400°C — otrzymuje się popiół, w którym zachowana jest niemal w nienaruszonym stanie nieorganiczna substancja. W tej temperaturze tracą tylko w nieznacznej ilości wodę uwodnione glinokrzemiany jak kaolinit, haloizyt. Węglany jak kalcyt i dolomit pozostają nienaruszone. Ulega rozkładowi syderyt, który przechodzi w magnetyczną odmianę $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Piryty ulega tylko częściowemu rozkładowi. Popiół otrzymany we wspomnianej temperaturze spalania nadaje się w zupełności do badań mikroskopowych, przy pomocy których można ustalić z bardzo dużą dokładnością jego skład mineralny.

402

Mając wykonane racjonalne chemiczne analizy nieorganicznej substancji mineralnej w węglu można przeliczyć ją w oparciu o wyniki analizy mikroskopowej na te składniki mineralne, które faktycznie w węglu istnieją, bez stosowania — jak dotychczas — różnego rodzaju wzorów przeliczeniowych.

TN-46

Skład i własności chemiczne niektórych krajowych pyłów cementowych

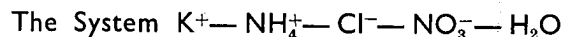
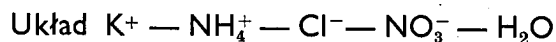
Composition and Chemical Properties of Some Indigenous Cement Dusts

T. LITYŃSKI

Katedra Chemii Rolnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Kraków

Pyły kominowe zbierane w niektórych cementowniach przy pomocy elektrofiltrów posiadają dużą wartość rolniczą z uwagi na zawartość w nich potasu w formie przyswajalnej dla roślin. Ze względu na możliwość zastosowania pyłów krajowych jako nawozu potasowego przeprowadzono badania nad ich składem chemicznym i własnościami. Porównywano je z niektórymi pyłami cementowymi pochodzenia zagranicznego (holenderski „Kencica”, szwajcarski „Flugaschenkali”). Na ogół zawierają one niską ilość potasu (5—15% K_2O) w porównaniu zwłaszcza z pyłami szwajcarskimi (około 33% K_2O). Zawierają natomiast większe ilości wapna. Wykazują one odczyn słabo zasadowy (pH 7,6) i zawierają potas rozpuszczalny po większej części w wodzie i 2%-owym kwasie cytrynowym.

TN-47



Ł. MATUSZEWSKA

Chorzów

Zbadano izotermy układu w $-15^\circ C$, $-10^\circ C$, $0^\circ C$, $20^\circ C$, $40^\circ C$ i $60^\circ C$ z oznaczeniem wody i gęstości w zasadniczych punktach, sporządzono ich wykresy, przy czym otrzymano nieco inne wyniki, niż to podaje literatura. Otrzymane izotermy przesuwają się znacznie bardziej równomiernie wraz ze zmianą temperatury. Sporządzenie wykresów izoterm stwarza podstawę do obliczeń technologicznych dla różnych warunków prowadzenia procesu otrzymania KNO_3 i NH_4Cl i umożliwia wybranie optymalnych warunków dla prowadzenia tego procesu.

26*

403

TN-48

Układ $K^+ - NH_4^+ - Cl^- - NO_3^- - H_2O - NH_3$ jako podstawa
do konwersyjnego otrzymywania saletry potasowej i salmiaku
w roztworach wodno-amoniakalnych

The System $K^+ - NH_4^+ - Cl^- - NO_3^- - H_2O - NH_3$ as the Base
for the Preparation of Potassium Nitrate and Ammonium Chloride
in Aqueous — Ammoniacal Solutions by the Conversion Method

Ł. MATUSZEWSKA
Chorzów

Badano układ $K^+ - NH_4^+ - Cl^- - NO_3^- - H_2O$. Oznaczano przemieszczanie się izoterm rozpuszczalności dla $-15^\circ C$, $-10^\circ C$ oraz $20^\circ C$ w zależności od zawartości amoniaku w roztworze. Stwierdzono, że pod wpływem amoniaku zwiększa się znacznie rozpuszczalność salmiaku i zmniejsza rozpuszczalność azotanu potasowego. Można więc znacznie zwiększyć wydajność otrzymywanej soli z cyklu przy pracy w roztworach wodno-amoniakalnych, otrzymując KNO_3 z roztworów bogatych w amoniak, a salmiak z roztworów zawierających niewiele amoniaku. Praca z amoniakiem zmniejsza również znacznie korozję aparatury, występującą szczególnie silnie podczas zateżniania roztworów.

TN-49

Otrzymywanie cyjanamidu ołowiu

The Manufacture of Lead Cyanamide

Z. MATUSZEWSKI
Chorzów

W opracowanej metodzie cyjanamid otrzymywano z azotniaku przy użyciu CO_2 , zaś do otrzymania cyjanamidu ołowiu użyto azotanu ołowiawego. Otrzymano produkt zawierający 84—85% Pb i 10,6 — 10,8% N z wydajnością 97—99% liczoną względem ołowiu. Produkt stosowany w farbách gruntowych w miejscach minii pozwala na znaczne zmniejszenie zużycia ołowiu.

TN-50

Otrzymywanie nawozów azotowych wolno działających

The Manufacture of Slow Acting Nitrogenous Fertilizers

Z. MATUSZEWSKI
Chorzów

Otrzymano produkty kondensacji mocznika z formaldehydem zawierające 38—42% N i wykazujące słabą rozpuszczalność w wodzie. Otrzymano również produkty kondensacji mocznika z aldehydem octowym o zawartości 33—35% N

oraz produkty kondensacji mocznika z mieszaniną aldehydu mrówkowego z aldehydem octowym o zawartości 31—37% N. O przydatności tych produktów jako nawozów zadecydują próby wegetacyjne.

TN-51

Przerób fosforanu mineralnego kwasem azotowym na nawóz jednoskładnikowy. (Technologia kompleksowa otrzymywania precypitatów nawozowego i paszowego oraz tlenków ziem rzadkich)

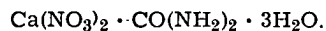
Mineral Phosphate Conversion to One-Component Fertilizer by Nitric Acid. (The Complex Technology of the Manufacture of Fertilizer and Fodder Dicalcium Phosphates and Rare-Earths)

W. MAZGAJ

Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów

Apatyty „Kola-koncentrat” roztwarzano kwasem azotowym i otrzymane ługi zawierające 0,6 — 0,7% F poddawano — po uprzednim wykrystalizowaniu i odwirowaniu ok. 65% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — defluoryzacji przy pomocy technicznego KNO_3 . Zdefluoryzowany (w 92%) roztwór kwasu fosforowego poddawano 3-stopniowej neutralizacji wodną zawiesiną CaCO_3 . W I stopniu przy pH 1,5—2,0 wydzielają się fosforany ziem rzadkich z pewną częścią fluoru (ok. 1% F). W II (pH 3,0—3,5) wytrąca się precypitat nawozowy (w ilości odpowiadającej ok. 50% P_2O_5 zawartego w ługu macierzystym) zanieczyszczony również fluorem. W III (pH 4,5—5,0) wytrąca się precypitat paszowy (równoważny pozostałej ilości P_2O_5 zawartego w ługu macierzystym) zawierający minimalne ilości F, tak że nadaje się dla celów zootechnicznych. Otrzymaną jako produkt uboczny 4-wodną saletrę wapniową można przerabiać na:

- a) zwykłą, nawozową saletrę wapniową,
- b) niehigroskopijny nawóz azotowy w postaci soli podwójnej



TN-52

Przerób krajowych rud uranowych (próby półtechniczne)

The Treatment of Polish Uranium Ores (Pilot Plant Scale Experiments)

J. PANAS, R. WŁODARSKI, Z. GRZYBOWSKI, K. CZARNOMSKA

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa

Przeprowadzono próby na skalę półtechniczną otrzymywania uranu z polskich rud uranowych. Jako surowiec służyła ruda zawierająca węgiel (około 40%). Rudę trawiono roztworem wodnym węglanów (po 7% Na_2CO_3 i Na_2HCO_3) lub 5%-owym roztworem H_2SO_4 . Metodą alkaliczną uzyskano wydajność trawie-

nia około 60%, metodą kwaśną około 90%. Wszystkie doświadczenia przeprowadzone były w sposób periodyczny. Roztwór potrawienny, zawierający uran, przetwarzano na dwuuranian sodowy w postaci stałej przez zalkalizowanie roztworu wodorotlenkiem sodowym i oddzielenie strąconego dwuuranianu sodowego.

Wykazano przydatność polskich surowców uranowych do otrzymywania uranu na skalę przemysłową.

TN-53

Badania nad sposobami uzyskania uranu z surowców uranowych

The Studies on the Methods of Uranium Recovery from Uranium Raw Materials

K. PINKAS, D. SZYMAŃSKA

*Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: doc. dr T. Adamski*

Różne surowce krajowe, jak rudy węgliste, piaskowce, rudy granitowe, poddano trawieniu w różnych warunkach roztworami kwasu azotowego, kwasu siarkowego i roztworów węglanu i kwaśnego węglanu sodu. Stwierdzono, że ilość wydobytego uranu z rudy zależna jest od charakteru badanego surowca i zastosowanej metody. Opracowano i dobrano warunki trawienia, przy których w przypadku stosowania wymienionych metod wydobyte uranu przekracza 90%.

TN-54

Praktyczna ocena pięciu polskich adsorbentów

Practical Evaluation of Five Polish Adsorbents

F. POLAK, J. PARASIEWICZ-KACZMARSKA

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Porównywano kilka preparatów żelu krzemionkowego i tlenku glinu. Chłonność pary wodnej do przeskoku jak i do nasycenia oznaczano metodą dynamiczną. Z oznaczeń ciężaru nasypowego, ciężaru właściwego pozornego i rzeczywistego obliczono porowatość względną i bezwzględną.

Wykreślono krzywe charakteryzujące szybkość sorpcji do nasycenia. Wyciągnięto wnioski o praktycznej przydatności poszczególnych preparatów jako adsorbentów pary wodnej.

406

TN-55.

Elektroliza wodnych roztworów siarczanu sodu w warunkach nietypowych

The Electrolysis of Sodium Sulphate Aqueous Solutions under Untypical Conditions

T. POMPOWSKI

Katedra Analizy Technicznej i Towaroznawstwa Politechniki, Gdańsk

Zbadano niektóre parametry elektrolizy wodnych roztworów Na_2SO_4 prowadząc ten proces dla różnych stężeń przy zmiennym napięciu i natężeniu prądu. Jako katodę stosowano rtęć, grafit i ołów, jako anodę — stop ołowiu i srebra (7,5—10% Hg). Prowadzono próby w elektrolizerach dwu- i trójkomorowych z przeponami ceramicznymi.

Stwierdzono, że przy dobranym stężeniu Na_2SO_4 w przestrzeni anodowej tworzą się nadtlenowe kwasy siarki o silnym charakterze utleniającym. Przy przepuszczeniu przez anolit gazu zawierającego SO_2 powstaje kwas siarkowy o charakterze (w chwili jego tworzenia się) bardzo agresywnym. Przepuszczać można gazy ubogie w SO_2 (nawet poniżej 0,1%).

Przez dodanie do anolitu mielonych fosforytów względnie apatytów uzyskano ich przemianę w kierunku tworzenia się kwasu fosforowego, a pośrednio precipitatu i rozpuszczalnych form soli wapniowych kwasu fosforowego.

W przestrzeni katodowej uzyskano cienkie roztwory ługu sodowego.

TN-56

Sorpcja radonu na krajowych węglach aktywnych

Radon Sorption on Indigenous Activated Carbons

R. PRZYTYCKA

Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: doc. dr T. Adamski

Badano własności sorpcyjne krajowych węgli aktywnych dla radonu. Ilości radonu, które były adsorbowane na badanych węglach, były rzędu 10^{-9} — 10^{-8} -c radonu. Adsorpcję prowadzono w warunkach statycznych i dynamicznych. Wykonywano również desorpcję radonu, ogrzewając węgiel z zaadsorbowanym radonem do 200°C w strumieniu powietrza.

Stwierdzono, że niektóre krajowe węgle aktywne dobrze adsorbują radon, wobec czego będzie można ich używać do usuwania radonu z pomieszczeń, gdzie będzie się on wydzielał przy produkcji uranu z rudy.

TN-57

Badania nad usuwaniem radu z roztworów związków uranowych

The Studies on Radium Removal from the Solutions of Uranium Compounds

R. PRZYTYCKA

*Zakład Technologii Chemicznej Instytutu Badań Jądrowych PAN, Warszawa
Kierownik Zakładu: doc. T. Adamski*

Badano zachowanie się radu w procesie trawienia alkalicznego 6 różnych rud uranowych. Do oznaczania zawartości radu w roztworach związków uranowych posługiwano się metodą radonową, oznaczając zawartość radu rzędu 10^{-12} g Ra/ml. Stwierdzono, że zawartość radu w roztworach otrzymanych po trawieniu alkalicznym rud wynosi od dziesiątych części do 4,8% radu zawartego w odpowiednich rudach. Stwierdzono, że przez dodanie soli barowych i ołowianych do rudy przed trawieniem, lub do roztworów otrzymanych po trawieniu, rad zostaje z roztworów potrawiennych usunięty.

TN-58

Zgazowanie półkoksu w sposób ciągły powietrzem wzbogaconym w tlen

Continuous Carbonization of Semi-Coke by Oxygen Enriched Air

T. ROSÓŁ

Chorzów

Na starym generatorze przemysłowym typu „Viag” przeprowadzono próby zgazowania półkoksu. Do doświadczeń stosowano półkoks produkcji Zakładów Chemicznych „Oświęcim”. Celem tych prób było eliminowanie deficytowego koksu jako surowca do produkcji gazu, do syntezy amoniaku i zastąpienie go półkoksem. W wyniku doświadczeń w skali technicznej otrzymano gaz o składzie podobnym do gazu z koksu. Gaz z półkoksu zawierał jednak więcej węglowodorów gazowych oraz substancje oleiste. Żużel zawierał minimalną ilość substancji palnych, podobnie jak żużel z tlenowego zgazowania koksu.

TN-59

Określenie efektywności procesu mieszania dla mieszadeł: 6-łapowego, kotwiczowego i kotwiczowo-palczastego

The Determination of Mixing Effectiveness of Six-Armed, Horsehoe, and Horsehoe-Arm Mixers

M. SERWIŃSKI, H. BŁASIŃSKI

Katedra Inżynierii Chemicznej Politechniki, Łódź

Wyprowadzono równanie na zużycie mocy dla trzech typów mieszadeł: 6-łapowego, kotwiczowego i kotwiczowo-palczastego. Pomiary zużycia mocy przeprowadzono w mieszalniku o średnicy 500 mm, posługując się dynamometrem spręży-

nowym. Wielkość momentów skręcających była notowana na taśmie za pomocą odpowiedniego urządzenia rejestrującego. Pomiar jednorodności układu mieszanego przeprowadzono dla układu złożonego z 16% obj. oleju wrzecionowego i 84% obj. wody. Zestawienie średnich wartości stopnia jednorodności dla poszczególnych typów mieszadeł i liczb obrotów (85, 100, 120 obr/min) przedstawiono w tablicach. Jako wskaźnik efektywności pracy porównywanych trzech typów mieszadeł brano wartość zużycia energii na jednostkę objętości układu mieszanego $\left(\frac{N\pi}{V}\right)$. Wartości te odłożono na osi odciętych, a stopień jednorodności na osi rzędnych. Z wykresu wynika, że najbardziej ekonomicznie pracuje mieszadło kotwicowo-palczaste.

TN-60

Wyznaczanie wysokości równoważnej jednostce przenikania masy (HTU-Heigh of Transfer Unit) w kolumnach rektyfikacyjnych o ściankach zwilżanych

The Determination of the Height of Transfer Unit in Wettedwalls Rectifying Columns

M. SERWIŃSKI, H. MICHAŁSKI
Katedra Inżynierii Chemicznej Politechniki, Łódź

Wyznaczono HTU (oraz współczynniki przenikania masy) dla układów ciekłych dwuskładnikowych: czterochlorek węgla-toluen oraz n-heptan-toluen w kolumnie rektyfikacyjnej o ściankach zwilżanych o średnicach: 10, 15 i 20 mm. Stwierdzono wyraźny wpływ średnicy kolumny na wartość HTU. Wykład potęgi n w równaniu $(HTU)_{og} = A_m \cdot Re^n$ wahał się dla badanych kolumn od 0,06 do 0,14. Po naniesieniu wyników doświadczeń na wykres o osiach współrzędnych:

$$\lg \frac{(HTU)_{og}}{d \cdot Sc^{0,67}} \cdot \lg Re$$

otrzymano prostą o równaniu: $(HTU)_{og} = 8,15 \cdot d \cdot Re^{0,2} \cdot Sc^{0,67}$. Równanie to zbliżone jest do równania Johnstone'a i Pigforda. W końcowej fazie pracy równanie to sprawdzono dla układu alkohol etylowy-woda. Zbadano również wpływ ciśnienia na wartość HTU (i współczynników przenikania masy).

TN-61

Próby zastosowania ferrytów niklowo-cynkowych jako materiałów termistorowych

Experiments on the Application of Nickel-Zinc Ferrites as Thermistor Materials

J. SIWECKA, T. KOSTECKI
Instytut Tele- i Radiotechniczny, Warszawa

Roztwory stałe ferrytów krystalizujące w układzie regularnym odznaczają się stosunkowo dużym, ujemnym współczynnikiem temperaturowym oporności.

Wyniki dotychczasowych badań przeprowadzonych w ITR nad ferrytami niklowo-cynkowymi wykazują przydatność tego typu ferrytów do produkcji ter-

mistorów ograniczających impuls natężenia prądu w obwodach żarzenia odborników lampowych z zasilaniem „uniwersalnym”.

Omówiono wyniki badań oporności właściwej jako funkcji składu ilościowego odpowiadającego roztworom stałym mieszanin ferrytów i tlenków w ferrytach. Podstawowe znaczenie dla wyboru optymalnego materiału mają badania współczynnika temperaturowego oporności jako funkcji oporności właściwej.

Uwzględniany jest również wpływ parametrów technologicznych na własności materiału i gotowych elementów.

TN-62

Studium nad zastosowaniem węglanu amonowego jako nawozu sztucznego

Study on the Application of Ammonium Carbonate as a Fertilizer

T. STÓBIECKI, A. BARAŃSKI, Z. KOWALSKI

*Instytut Syntezy Chemicznej, Gliwice,
Uniwersytet Jagielloński, Kraków*

Kontynuując badania nad fizykochemią kwaśnego węglanu amonowego, szczególnie nad pracami towarzyszącymi rozpadowi tej soli oraz nad jej stabilizacją, przedstawiono dalsze wyniki szczegółowych doświadczeń nad produktami stabilizowanymi w skali laboratoryjnej i technicznej.

Badania prowadzono pod kątem ewentualnego zastosowania NH_4HCO_3 jako nawozu sztucznego.

TN-63

Badanie szybkości reakcji wtórnych podczas elektrolizy stopionego NaCl na ciekłej katodzie ołowianej

The Study of the Rates of Secondary Reactions Appearing During the Electrolysis of Fused NaCl on Liquid Lead Cathode

L. SUSKI, K. KUBISZ

Katedra Chemii Fizycznej i Elektrochemii Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Badano szybkość procesów wtórnych, którym ulega sól wydzielony w czasie elektrolizy stopionego NaCl w temp. 800°C . Opracowano oryginalną metodykę, polegającą na użyciu jako katody stopionego ołowiu, w którym rozpuszczał się wydzielany elektrolitycznie sól, tworząc ciekły stop Na-Pb. Mierzono odwracalny potencjał elektrodowy tego stopu względem opracowanej poprzednio elektrody odniesienia, co pozwalało na wyznaczenie aktywności sodu w każdym momencie elektrolizy. Znajomość zależności aktywności sodu — funkcja jego ułamka molowego pozwalała na badanie szybkości wydzielania sodu w czasie elektrolizy prądem o stałym natężeniu w zależności od czasu elektrolizy.

TN-64

Zagadnienia związane z syntezą hydrazyny

Some Problems of the Synthesis of Hydrazine

J. TOMASZEWSKA

Zakłady Azotowe, Chorzów

Opracowano otrzymywanie roztworów hydrazyny metodą pozwalającą na szybką jej adaptację w przemyśle. Spośród znanych metod jej otrzymywania wybrano ze względu na dobrą wydajność i sposób prowadzenia procesu zmodyfikowane metody Raschiga, polegające na utlenieniu amoniaku bądź mocznika podchlorynem, co rozpracowano w skali 1/4-technicznej.

Pod względem ekonomicznym w skali przemysłowej korzystniejsza jest metoda amoniakalna.

Wyodrębniono hydrazynę w formie roztworu drogą konwersji poprzez siarczan hydrazyny, drogą destylacji, jak również pracowano nad jej ekstrakcją organicznymi rozpuszczalnikami jak anilina.

Opracowano zagadnienie bezpiecznego prowadzenia procesu, wyjaśniając przyczyny eksplozji podczas oddzielania roztworu hydrazyny od nielotnych soli drogą destylacji.

TN-65

Wpływ aktywatorów i dezaktywatorów flotacyjnych na potencjał el.-kinetyczny

The Influence of Flotation Activators and Deactivators on Electrokinetic Potential

A. WAKSMUNDZKI, A. BARCICKA

Katedra Chemii Fizycznej UMCS, Lublin

Celem pracy było znalezienie najbardziej odpowiednich dezaktywatorów kwarcu i wyjaśnienie mechanizmu ich działania.

Jako podstawową metodę badań zastosowano do tego celu pomiar potencjału dzeta kwarcu w obecności dodawanych odczynników. Zbadano zmiany potencjału dzeta kwarcu aktywowanego jonami Fe^{3+} , Al^{3+} i Ca^{2+} w zakresie pH od 7,3—10,3 w celu stwierdzenia, w jakim stopniu zmiany te są związane ze zmianami zdolności flotacyjnej, równolegle w tych samych warunkach przeprowadzono bezpianową flotację kwarcu. Porównując uzyskane wyniki stwierdzono znany fakt, że jon Fe^{3+} i Al^{3+} działa najsilniej przy pH 7,5, zaś Ca przy pH 10,3. Z tego względu w dalszym ciągu badano dezaktywację kwarcu aktywowanego jonami Fe^{3+} i Al^{3+} przy pH 7,5 zaś jonami Ca przy pH 9,5.

W celu stwierdzenia, jaki wpływ na potencjał dzeta posiadają same dezaktywatory (bez aktywatora), zmierzono wartość tego potencjału przy odpowiednich pH. Następnie zbadano wpływ dodatku następujących odczynników dezaktywujących jon Fe^{3+} : szkło wodne, polifosforan, winian dwusodowy, cytrynian trójpotasowy i KCN. W przypadku aktywacji jonami Al^{3+} zbadano wpływ po-

wyższych odczynników z wyjątkiem KCN. Dla aktywatora Ca^{2+} zbadano wpływ polifosforanu i szkła wodnego.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że:

- 1) zdolność dezaktywująca tego samego odczynnika uzależniona jest od rodzaju aktywatora, a nie od rodzaju minerału,
- 2) dezaktywator w zależności od stężenia może działać dezaktywująco albo aktywująco (przykład szkło wodne),
- 3) dla aktywacji jonami Fe^{3+} i Al^{3+} najlepszym dezaktywatorem już przy bardzo niskich stężeniach okazał się cytrynian, natomiast dla Ca^{2+} polifosforan,
- 4) tzw. wskaźnik el. kinetyczny K ζ w przypadku stosowania kolektorów używany jest przez wielu autorów za miarę adsorpcji kolektora i zarazem zdolności flotacyjnej minerału.

Stwierdzono, że nie jest to reguła. Wzrost zdolności flotacyjnej bywa związany ze zmianą znaku K ζ , a nie jego bezwzględną wartością.

TN-66

O działaniu kolektora mieszanego kwas olejowy-nafta w procesie flotacji fosforytów

On the Action of the Mixed Collector Oleic Acid-Kerosene in the Flotation of Phosphorites

A. WAKSMUNDZKI, J. BARCICKI

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN, Lublin

W procesie flotacji dużą rolę odgrywa dodatek cieczy niepolarniej do kolektora z grupą karboksylową. Zauważono, że efekt działania cieczy apolarnej zależy od sposobu wprowadzania jej do układu flotacyjnego, od rodzaju cieczy oraz stosunku jej ilości do ilości kolektora. Kolektor wprowadzany w postaci mieszaniny z naftą w znacznie większym stopniu polepsza wyniki flotacji aniżeli w przypadku, gdy oddzielnie wprowadzamy najpierw kwas olejowy a następnie naftę. W miarę wzrostu ilości dodawanego węglowodoru procent wyniesienia minerału do piany początkowo wzrasta aż do osiągnięcia pewnej wartości, a następnie maleje. Obok tych czynników na wyniesienie minerału wpływa również stopień dyspersji emulsji.

W celu wstępnego wyjaśnienia różnic wynikających ze sposobu dodawania kolektora i nafty przeprowadzono pomiary potencjału dzeta proszku fosforytowego.

TN-67

Próby wzbogacania krajowych galmanów

Experiments on the Enrichment of Indigenous Smithsonites

A. WAKSMUNDZKI, Z. KOZAK

Katedra Chemii Fizycznej UMCS, Lublin

Dla określenia stopnia dyspersji minerałów cynku w złożu przeprowadzono analizę mikroskopową szlifów i odbitek stykowych szlifów trawionych, a następnie analizę sitową.

412

Próby flotacji na ziarnach odszlamowanych przy użyciu kolektora kwasu olejowego a następnie ksantogenianu nie dały wyraźnego wzbogacenia. Rozdział w cieczach ciężkich daje 50% frakcji dolnej o zawartości 15% Zn i 50% górnej zawartości 2% Zn. Przeprowadzony rozdział w hydroseparatorach kolumnowych na zasadzie przeciwprądu pozwolił otrzymać koncentrat o zawartości 13 do 14% Zn, jednakowoż z niewielką wydajnością, bo 40—50% Zn. Następnie przeprowadzono badania nad wzbogaceniem galmanów na drodze aeroseparacji.

TN-68

Wpływ bodźców elektrycznych na przebieg kontaktowego utleniania dwutlenku siarki

The Influence of Electrical Impulses on the Course of Sulphur Dioxide Catalytic Oxidation

S. WEYCHERT, J. KOSIUCZENKO

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki, Warszawa

Badania wykonano oznaczając metodą przepływową aktywność granulowanego przemysłowego kontaktu wanadowego. Oznaczenia prowadzono zmieniając w szerokich granicach temperaturę, szybkość liniową gazu oraz ilość kontaktu. Stwierdzono wyraźne różnice w szybkości reakcji prowadzonej bez działania bodźców elektrycznych w porównaniu do szybkości uzyskiwanej po wytworzeniu w obszarze warstwy kontaktu pola elektrycznego przy pomocy elektrod, znajdujących się pod wysokim napięciem (1000—3000 V/cm). Doświadczenia prowadzono tak w warunkach koronowania jednej z elektrod, jak i bez występowania tego efektu. Stwierdzono, że szybkość utleniania prowadzonego na kontakcie w polu elektrycznym jest dla niskich temperatur mniejsza niż przy utlenianiu prowadzonym bez pola. Stosunki te odwracają się w obszarze wysokich temperatur. Zrównanie szybkości występuje równocześnie z maksimum wydajności na krzywej: stopień przemiany-temperatura (przy stałej szybkości liniowej gazów i ilości kontaktu).

TN-69

Wpływ pola elektromagnetycznego na przebieg krystalizacji elektrolitów z roztworów wodnych

The Influence of Electromagnetic Field on the Course of Electrolytes Crystalization from Aqueous Solutions

S. WEYCHERT, J. ŁUCZAK

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki, Warszawa

Celem pracy było zbadanie i opisanie skutków działania pola elektromagnetycznego na przebieg krystalizacji elektrolitów z roztworów wodnych. Zatrzymano się bliżej nad wpływem pola na okres indukcji wpływający do momentu pojawienia się pierwszych kryształów w roztworze przechłodzonym, o określonym

stopniu przechłodzenia. Ustalono metodykę określania tego okresu indukcji w znormalizowanych warunkach, stosując roztwory KBrO_3 nasycone w 30°C , a przechłodzenie o jeden, dwa lub więcej stopni. Okres indukcji liczono od momentu początku schładzania roztworu nasyconego w 30°C do chwili pojawienia się pierwszych kryształów w przechłodzonym roztworze.

Pole elektromagnetyczne uzyskiwano przy pomocy cewki otaczającej próbkę z badanym roztworem, uzyskując pola magnetyczne od 500 do 3000 amperozwojów (Az).

Dla roztworu KBrO_3 przechłodzonego o 3°C stwierdzono, że okres indukcji w polu o natężeniu 500 Az zmniejszył się z 7,5 do 2,5 minut, a w polu 1000 i 2000 Az. krystalizacja zaczynała się natychmiast z chwilą osiągnięcia przez próbkę temperatury nasycenia.

Ponowna krystalizacja po paru godzinach — prowadzona bez działania pola — preparatów krystalizowanych uprzednio w polu elektromagnetycznym tak 500 Az, jak 1000 i 2000 Az wykazała zachowanie skróconego czasu krystalizacji.

Stwierdzono, że skrócony okres indukcji utrzymywał się przez 24 do 48 godzin, a następnie szybko osiągał wartość taką, jaką miał przed zadziałaniem bodźca elektromagnetycznego.

TN-70

Kinetyka utleniania dwutlenku siarki na kontaktach wanadowych

The Kinetics of Sulphur Dioxide Oxidation on Vanadium Catalysts

S. WEYCHERT, H. REMBERTOWICZ

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki, Warszawa

W celu wyjaśnienia znacznych rozbieżności pomiędzy wynikami oznaczeń aktywności kontaktów wanadowych, a także czystego pięciotlenku wanadu, a wartościami wyliczonymi ze znanych równań kinetycznych Borieskowa, Kriczewskiej i Calderbanka, wykonano serie oznaczeń aktywności stosując zmienne w szerokich granicach szybkości liniowe gazów, temperatury i ilości kontaktów. Stwierdzono wpływ dyfuzji zewnętrznej w szerokich granicach parametrów oraz ustalono obszar, w którym wpływ ten można zaniedbać.

Szczegółowym badaniom poddano udział powierzchni wewnętrznej granul w procesie utleniania dwutlenku siarki na kontaktach ziarnistych. Doświadczenia wykonywano oznaczając aktywność kontaktu o zmiennym kolejno coraz drobniejszym uziarnieniu. Niezależnie od tych pomiarów wpływ wewnętrznej powierzchni granul badano oznaczając aktywność kontaktów ziarnistych o tej samej wielkości ziarna przygotowanych przez prasowanie pod różnym ciśnieniem od 0 do 10.000 kg/cm^2 .

Wyniki tych doświadczeń wskazują, że udział powierzchni wewnętrznej granul kontaktów o normalnie stosowanej porowatości jest znacznie mniejszy, niż to się ogólnie przyjmuje.

TN-71

. Wymiana ciepła w dyskowych elementach chłodzących mieszadeł poziomych

. Heat Exchange in Disk-Shaped Cooling Elements of Horizontal Mixers

S. ZAGRODZKI

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Badania wielkości współczynników przenikania ciepła pozwoliły na znalezienie wartości współczynników α_1 i α_2 dla różnych szybkości ruchomych elementów, jak również unieruchomionego elementu przy zmiennej szybkości przepływu wody. Wyliczone na podstawie badań wartości są kilkakrotnie wyższe od wielkości wyliczonych na podstawie równań kryterialnych.

Porównano wartości współczynników wymiany ciepła k uzyskane: A) na podstawie równań kryterialnych, B) wyliczone na podstawie przeprowadzonych badań, C) znalezione doświadczalnie dla różnej szybkości średniej W_1 elementu oraz dla różnych szybkości W_2 przepływu wody chłodzącej.

TN-72

Kontakt do utleniania metanolu na formaldehyd z siatek srebrnych aktywowanych i spiekany z kryształu srebra

Activated Silver Nets and Sintered Silver Crystal as Catalysts for Methanol to Formaldehyde Oxidation

J. ZYGADŁO

Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów

Wykazano niekorzystne własności kontaktu z siatek srebrnych o zdeformowanej mechanicznie strukturze powierzchni. Opracowano sposób aktywacji siatek przez elektrolityczne nałożenie bardzo drobnego kryształu srebra. Zalety kontaktu z aktywowanych siatek srebrnych polegają na wzroście przemiany metanolu z 60 do 70% i mniejszym rozkładzie metanolu (wskaźnik zużycia maleje z 1,25 do 1,20).

Ze względów ekonomicznych wzięto pod uwagę zastosowanie kryształu srebra. Kontakt z kryształu srebra luźno nasypanego wymaga bardzo unormowanych warunków pracy i łatwo może ulec stopieniu. Ze względu na rolę przewodnictwa cieplnego masy kontaktowej opracowano sposób sporządzania wkładów z kryształu spiekane. Kontakt spiekany posiada w porównaniu do kontaktu luźnego następujące zalety: a) możliwość stosowania grubszego kryształu, b) wyższe obciążenia, c) mniejszą skłonność do przegrzań, d) przemianę metanolu w 86%, e) skład formaliny odpowiada produktowi I gatunku. Ten wysoki stopień przemiany pozwala na eliminację destylacji surowej formaliny.

TN-73

Synteza cyjanowodoru metodą Andruszowa z amoniaku, metanu,
powietrza

The Synthesis of Hydrogen Cyanide from Ammonia, Methane,
and Air by Andrussov's Method

J. ZYGADŁO

Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów

Przeprowadzono w skali laboratoryjnej wstępne próby syntezy cyjanowodoru na siatce platynowej. Okres pracy siatki nie przekraczał 150 godz. Zbadano przebieg syntezy na platynie osadzonej na nośnikach. Najlepsze wyniki osiągnięto na nośnikach nieporowatych. Opracowano sposób osadzania platyny na nośniku nieporowatym. Zbadano wpływ zawartości platyny na syntezę. Na nośniku nieporowatym kontakty pracowały dobrze przy zawartości ok. 5% platyny, zaś nośniki porowate wymagały 2—3 razy więcej platyny. Ustalono optymalny skład mieszaniny substratów:

$$\text{CH}_4/\text{NH}_3 = 1,1 - 1,2$$

$$\text{O}_2/\text{NH}_3 = 1,2 - 1,3$$

Najlepsze wyniki otrzymano przy warstwie kontaktu o wysokości ok. 10 mm i szybkości liniowej 2—2,5 m/sek. Stosując platynę na nośniku w podanych warunkach ok. 57% amoniaku i ok. 50% metanu ulega przemianie na cyjanowodor. Bardzo szkodliwy jest wpływ żelaza, zwłaszcza zawartego w substratach.

Na podstawie wyników laboratoryjnych zaprojektowano instalację póltechniczną, na której się prowadzi obecnie badania.

TN-74

Badania przebiegu procesu koksowania węgla za pomocą
analizowania wytwarzającego się gazu

The Investigations on the Course of Coal Coking by Means
of the Analysis of Involving Gas

W. ŻYŁKO

Zakład Gazownictwa Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Warszawa

W gazowni doświadczalnej przeprowadzono, ładując jednocześnie wszystkie czynne komory, próbne odgazowanie dwóch rodzajów węgla: jednego — posiadającego własności koksowania, drugiego — nie wykazującego zdolności spiekania. Zmiany składu chemicznego próbek gazu, pobieranych co godzina, wykazują regularność pozwalającą przy porównaniu obu rodzajów węgla na zorientowanie się, w jakim czasie występują reakcje, rezultatem których jest tworzenie się koksu.

416

Również można postawić pewne hipotezy co do rodzaju reakcji zachodzących między szczególnymi składnikami pierwotnego gazu, reakcji, których wynikiem jest skład chemiczny otrzymanego gazu.

Jednocześnie powyższe hipotezy pozwalają wyjaśnić w pewnym stopniu procesy polikondensacji zachodzącej w węglu podczas przeprowadzania jego termicznego rozkładu.

TN-75

Grenzflächenverhalten von Systemen fest/flüssig im Abhängigkeit von der geometrischen Oberflächenausbildung des Festkörpers

E. KRELL

Institut für Physikalische Stofftrennung, Leipzig

Man hat bisher die Füllkörper für eine Kolonne vornehmlich ausgewählt unter dem Gesichtspunkt, eine grobe Oberfläche für den Stoff — und Wärmeaustausch mit korrosionsbeständigen Werkstoffen zu bieten. Es wird gezeigt, dass für die Wahl des optimalen Füllkörpers für eine bestimmte Trennaufgabe das Benetzungsverhalten des Systems von wesentlicher Bedeutung ist — Randwinkel — Bestimmungen und Messungen der Spreitungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Rauhtiefe des Füllkörper-Werkstoffes durch Filmaufnahmen gestatten, grundsätzliche Angaben über das Benetzungsverhalten eines bestimmten Systems fest/flüssig zu machen. Die Abhängigkeit der Trennleistung von geometrischen Oberflächenausbildung der Füllkörper konnte experimentell nachgewiesen werden.

TN-76

К вопросу использования ионного обмена в процессе разложения урановых руд

I. Изучение свойств ионообменных смол в зависимости от температуры

САБО Е., ФОДОР М., ПОКО З.

*Центральный Научно-исследовательский Институт Физики
Венгерской Академии Наук (Венгрия)*

В результате лабораторных исследований выяснено, что при применении ионообменников в процессе выщелачивания урановых руд степень разложения повышается на несколько процентов. Возник вопрос о возможности участия ионообменных смол в процессе разложения. Содовое разложение урановых руд ведется при высоких температурах, поэтому представилось интересным изучить свойства смол при различных температурах. В опытах использовались: Амберлите ИРА-400 и отечественная смола Микион ПА. Определили емкость смолы через каждые 10° С от 20° С до 90° С. При этих же температурах определили емкость смолы в зависимости от числа циклов. Изучались десорбционные свойства смол, в зависимости от температуры. Определены температурные пределы использования ионообменных смол.

SEKCJA
TECHNOLOGII ORGANICZNEJ

TO-1

Niektóre czynniki procesu wydzielania i otrzymywania fluorantenu z wysokowrzących frakcji smoły koksowniczej

Some Factors of Separation and Purification of Fluoranthene from High-Boiling Fractions of High-Temperature Tar

S. BAL

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

Proces wydzielania fluorantenu z wysokowrzących olejów smołowych oparto na dwóch operacjach destylacji i krystalizacji.

Do otrzymania odpowiednich frakcji służyło urządzenie przystosowane do rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Ustalono optymalne warunki prowadzenia procesu i stwierdzono, że podczas rektyfikacji prowadzonej pod ciśnieniem 58 mm Hg destylat o maksymalnym skupieniu fluorantenu przechodzi w zakresie temperatur 255—265°C.

Dla wyjaśnienia możliwości i warunków otrzymywania fluorantenu wysokoprocentowego z uzyskanych frakcji przeprowadzono krystalizacje czterech frakcji o zawartościach ponad 50% fluorantenu. Jako rozpuszczalniki stosowano ksylen, toluen, alkohol etylowy i aceton. Stwierdzono możliwość otrzymania fluorantenu wysokoprocentowego z wydajnością 33—40% w stosunku do jego ilości zawartej we frakcji wyjściowej, zależnie od jakości surowca. Za najlepszą uznano metodę stosującą wstępne zatarcie i odwirowanie z niewielką ilością ksyleny, a następnie dwukrotną krystalizację z toluenu, co pozwala na otrzymanie produktu o zawartości do 98% fluorantenu.

Wykonano komplet zdjęć mikroskopowych zarówno surowych frakcji przetwarzanych, jak i produktów poszczególnych krystalizacji. Obserwacja mikroskopowa wraz z dodatkową analizą na zawartość pirenu stanowi cenną informację o wartości przerobowej frakcji, ponieważ sama zawartość fluorantenu nie jest kryterium wystarczającym.

TO-2

Badania promieniotwórczości mleka w Polsce. I.

Studies on the Radioactivity of Milk in Poland. I.

W. BEDNARCZYK, S. JASIŃSKA, M. KLEPACKA

Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Badano promieniotwórczość proszku mlecznego z proszkowni mleka w Rypinie i Słupsku oraz mleka spożywczego (ciekłego) w Warszawie.

Pomiary prowadzono na popiele z mleka w proszku i mleka ciekłego używając kielichowego licznika G.M. o grubości okienka mikowego 1,8 mg/cm² oraz jako

źródła porównawczego chlorku potasu. Promieniotwórczość popiołu z mleka w proszku z Rypina z II półroczu 1957 wynosiła średnio $0,164 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$, w tym promieniotwórczość wydzielonych metali alkalicznych średnio $0,149 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$. Analogiczne wartości dla popiołu z mleka w proszku ze Słupska (z tego samego okresu) wynosiły $0,168 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$ i $0,143 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$. W okresie luty — sierpień 1958 promieniotwórczość popiołu z mleka w proszku z Rypina wzrosła z $0,184 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$ do $0,218 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$, co w przeliczeniu na mleko ciekłe (przyjmując 0,73% popiołu w mleku) daje wartości $0,134 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{c/g}$ do $0,159 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{c/g}$. W okresie od stycznia do sierpnia 1958 promieniotwórczość popiołu z mleka w proszku ze Słupska wzrosła z $0,181 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$ do $0,204 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{c/g}$, a w przeliczeniu mleko ciekłe z $0,132 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{c/g}$ do $0,149 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{c/g}$. Promieniotwórczość mleka spożywczego w Warszawie w okresie 14.IV. do 14.V.1958 wynosiła średnio $0,125 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{c/g}$. Otrzymane wyniki są prawie identyczne z wynikami otrzymanymi w Szwajcarii (Miszere).

TO-3

Skład chemiczny mleka krowiego w Polsce w latach 1954 i 1955

The Chemical Composition of Cow Milk in 1954 and 1955 in Poland

W. BEDNARCZYK, W. DĄBROWSKA, K. LASKOWSKI, B. LEWANDOWSKA E. NOWAK
Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

W latach 1954 i 1955 przeprowadzono około 4000 analiz prób mleka pobieranego z obór gospodarstw państwowych, indywidualnych oraz zlewni (mleko towarowe) na terenie całego kraju.

Na podstawie materiału doświadczalnego zebranego w 1954 roku stwierdzono, że zawartość suchej masy oznaczana przez suszenie jest niższa od obliczonej ze wzoru Fleischmana dla mleka krowiego w Polsce, zastępując współczynnik 1,2667 nowym 1,2500.

Wartości suchej masy podane dla 1955 r. zostały obliczone na podstawie zmodyfikowanego wzoru Fleischmana.

Zebrany bogaty materiał stanowi jedyną pracę nad składem chemicznym mleka krowiego w Polsce w skali całego kraju.

TO-4

Zastosowanie SO_2 do konserwowania serwatki przeznaczonej do wyrobu laktozy

The Application of Sulphur Dioxide for Preservation of the Whey Destined to Lactose Production

W. BEDNARCZYK, T. KWINTA
Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Na podstawie wyników doświadczeń laboratoryjnych i technicznych za pomocą dwutlenku siarki przeprowadzonych w różnych porach roku za optymalną uznano dawkę 0,1% SO_2 , jako zabezpieczającą przed ubytkiem laktozy w serwatce w ciągu

dostatecznie długiego czasu, a nie wpływającą niekorzystnie na przebieg procesu produkcyjnego i wydajność laktozy oraz na warunki pracy personelu.

TO-5

Wpływ modyfikacji strukturalnej i gazowej kontaktów żelazowych do syntezy Fischera-Tropscha na ich aktywność

Influence of Structural and Gas Modification of Fischer-Tropsch Iron-Contacts on Their Activity

J. BERAŁ

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki, Gliwice

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji strukturalnej oraz modyfikacji gazowej na aktywność kontaktu żelazowo-miedziowego do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha pod normalnym ciśnieniem. Modyfikację strukturalną uzyskiwano poprzez stosowanie do doświadczeń nośników o różnych własnościach fizykochemicznych, modyfikację gazową natomiast poprzez zmianę zarówno gazu redukującego, jak i warunków redukcji.

Za miarę aktywności kontaktów przyjmowano wydajność węglowodorów obliczoną w g $\text{CH}_4/\text{N m}^3$ gazu syntezowego.

TO-6

Charakterystyka zasad chinolinowych w polskich produktach koksowania

Characteristic of Quinoline Bases Present in Polish Coking Products

A. BYLICKI, S. MALANOWSKI, D. ROSTAŃSKA

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Przeprowadzono badania nad zawartością zasad chinolinowych w produktach koksowania polskich węgla kamiennych. Stwierdzono, że 98% wytworzonych w wyniku koksowania zasad grupuje się w olejach smołowych. Zasady te w trakcie destylacji olejów znajdują się we frakcjach wrzących w granicach 210–300°C. Oznaczono zawartość zasad w tych frakcjach. Stosując metodę destylacyjno-kriometryczną do wydzielonych z olejów smołowych zasad znaleziono zawartość: chinoliny, izochinoliny i wyżej wrzących zasad chinolinowych w 8 frakcjach olejów smołowych. Stwierdzono, że polska smoła wysokotemperaturowa zawiera około: 0,44% chinoliny, 0,14% izochinoliny i 0,15% innych wyżej wrzących zasad chinolinowych.

TO-7

**Badania nad kopolimeryzacją etylenu i chlorku winylidenu
metodą bezciśnieniową z zastosowaniem katalizatorów
metalo-organicznych typu Zieglera**

**Studies on the Copolymerization of Ethylene and Vinylidene
Chloride Under Normal Pressure Using Metalorganic
Ziegler Catalyst**

L. CHROMY, T. KOROPIOWSKI, R. TONDOS, B. ZAMORSKI

Instytut Syntezy Chemicznej, Chorzów

Przeprowadzono szereg doświadczeń nad kopolimeryzacją etylenu z chlorkiem winylidenu metodą bezciśnieniową wobec katalizatorów metalo-organicznych typu Zieglera.

Kopolimeryzację przeprowadzono w temp. 50—60°C, stosując różne rozpuszczalniki organiczne jak ksylen, frakcje benzyny naturalnej i syntetycznej. Jako katalizator używano chlorek dwuetylku glinu i czterochlorek tytanu w rozmaitych wzajemnych stosunkach. Przeprowadzone próby dały wynik negatywny, tzn. kopolimeryzacja nie zachodziła. Pozwalają one jednak na stwierdzenie, że chlorek winylidenu, podobnie jak i chlorki winylowe i cyjanki, nie ulega polimeryzacji wobec katalizatorów Zieglera.

TO-8

Utlenianie cykloheksanu do cykloheksanonu i cykloheksanolu

**Preparation of Cyclohexanone and Cyclohexanol
by Cyclohexane Oxidation**

S. CIBOROWSKI

Zakład Syntezy Kontaktowej Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa

Opracowano metodę otrzymywania cykloheksanonu i cykloheksanolu drogą utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej pod ciśnieniem oraz metodę rozdzielania i oczyszczania produktów reakcji. W procesie powstają również cenne produkty uboczne jak kwas adypinowy. Cykloheksanon i cykloheksanol otrzymane referowaną metodą będą o 30—40% tańsze, niż w przypadku stosowania jako surowca fenolu.

Na podstawie wyników referowanych prac budowana jest w przemyśle instalacja do produkcji doświadczalnej o zdolności produkcyjnej kilkaset ton/rok cykloheksanonu, cykloheksanolu i kwasu adypinowego.

TO-9

Badania węglowodanów występujących w miodach spadziowych i kwiatowych

Studies on Carbohydrates from the Honeydew and Floral Honey

J. CURYŁO

Katedra Chemii Ogólnej Wyższej Szkoły Rolniczej, Lublin

Celem pracy jest wykrycie ewentualnych różnic jakościowych i ilościowych w węglowodanach u miodów spadziowych i kwiatowych. Mają one dać podstawę do klasyfikacji.

Miód rozdzielano na węglu aktywnym wmywanym 15% etanolem. Poszczególne frakcje rechromatografowano następnie na kolumnie wypełnionej proszkiem celulozowym Whatman standard (elucja *n*-butanol + 1% amoniaku). Identyfikację jednorodności poszczególnych frakcji wykonywano metodą chromatografii bibulowej spływowej lub krążkowej. Używano następujących mieszanin rozwijających: *n*-butanol, kwas octowy, woda (4:1:5) i *n*-butanol, pirydyna, woda (3:2:1,5).

Do wywoływania używano testów: trójfenyloitetrazolowego i antronowego. Jednородne frakcje odparowywano i cukry identyfikowano przez otrzymanie pochodnych oraz odbudowę.

TO-10

Badania nad warunkami garbowania elektroosmotycznego

Studies on the Conditions of Electroosmotic Tanning

M. CZERNIAWSKI, E. KOSIŃSKI

*Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń
Wieczorowa Szkoła Inżynierska, Bydgoszcz*

Proces garbowania elektroosmotycznego przeprowadzano w naczyniu podzielonym za pomocą membran z płótna gumowanego na trzy części. W częściach zewnętrznych znajdowały się elektrody, zaś w środkowej umieszczano badane próbki.

Surowiec przygotowany w sposób przewidziany zgodnie z normami polskimi poddawano dodatkowemu oczyszczeniu elektroforetycznemu, następnie zaś umieszczono w roztworze ekstraktu mimosowego i poddawano garbowaniu przy użyciu prądu stałego. Zmieniając napięcie, natężenie i czas garbowania elektroosmotycznego, opracowano warunki, przy zachowaniu których proces całkowitego prze-garbowania przebiega najkrócej. Stwierdzono, że już po 6-godzinny garbowaniu elektroosmotycznym i dodatkowym dogarbowywaniu w warunkach normalnych można uzyskać gotowy produkt po upływie 3 dni. Przeprowadzone analizy chemiczne wskazują na dobrą jakość otrzymywanego surowca.

TO-11

Selektywna katalityczna redukcja nienasyconych kwasów tłuszczowych do nienasyconych alkoholi

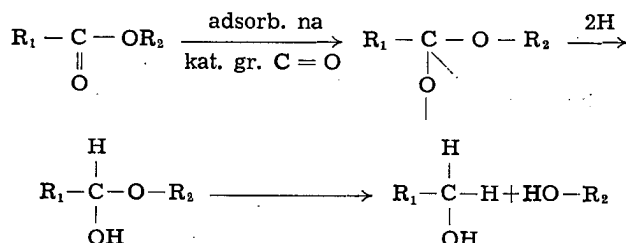
Preparation of Unsaturated Alcohols by Selective Catalytic Reduction of Unsaturated Fatty Acids

E. FABISZ

Instytut Syntezy Chemicznej, Kędzierzyn

Alkohole tłuszczowe stanowią jeden z podstawowych półproduktów do otrzymywania środków powierzchniowo-czynnych. Wśród nich duże znaczenie posiadają alkohole tłuszczowe nienasycone. Alkohole nienasycone otrzymuje się głównie przez redukcję odpowiednich tłuszczów, olejów bądź kwasów tłuszczowych naturalnych. Redukcja grupy karboksylowej do hydroksylowej może być prowadzona dwoma sposobami:

- 1) przy użyciu sodu metalicznego,
- 2) na drodze selektywnej katalitycznej hydrogenacji:



Przy redukcji (wg reakcji 2) kwasów tłuszczowych do odpowiednich alkoholi tłuszczowych nasyconych sprawa jest dość prosta. Proces jest bardziej skomplikowany przy redukcji grupy karboksylowej z jednoczesnym zachowaniem wiązań nienasyconych w łańcuchu, które wykazują charakter bardziej aktywny.

Opracowano katalizator i sposób otrzymywania nienasyconych alkoholi tłuszczowych z nienasyconych kwasów tłuszczowych z wydajnością powyżej 90%. Wiązania nienasycone w łańcuchu są zachowane w 80—90%. Redukcję prowadzi się przy użyciu opracowanego katalizatora chromowo-cynkowego pod ciśnieniem wodoru bądź mieszanki azotowodorowej stosowanej do syntezy amoniaku ($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$).

TO-12

Niektóre zjawiska procesu odgazowania węgla

Some Phenomenons of Coal Degassing

Z. FRANKL

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

Próbki węgla ogrzewano do temperatur w przedziale 200 do 800°C, co 100°, utrzymując następnie w temperaturze badania przez 1½ godz. Wykonano dwie serie prób: z szybkim i powolnym ogrzewaniem do temperatury badania. Wszyst-

kie próbki, po ochłodzeniu i zważeniu, dokoksowywano w temperaturze 850°C przez 10 min.

Z przeprowadzonych prób wynika:

1. Stopień odgazowania węgla rośnie ze wzrostem szybkości ogrzewania u węgla niżej uwęglonych, natomiast u wysokouwęglonych maleje.

2. W procesie wstępnego ogrzewania węgla w zakresie temperatur stanu plastycznego i 700°C zachodzą szczególnie intensywne procesy chemiczne, powodujące powstanie w węglu struktury bardziej termicznie odpornej.

3. Podobieństwo charakteru zmian stopnia odgazowania w 850°C w zależności od temperatury wstępnego ogrzewania węgla różnych typów wskazuje na podobieństwo własności fizykochemicznych półkoksov otrzymanych z tych węgla, a tym samym przydatność tych węgla, po odpowiednim przygotowaniu, do produkcji koksu metalurgicznego.

4. Duże różnice w stopniu odgazowania węgla podczas wstępnego ogrzewania w zależności od szybkości ogrzewania, zaobserwowane u węgla niżej uwęglonych, wskazują na ich małą odporność termiczną w przeciwieństwie do węgla wyżej uwęglonych.

TO-13

Zależność zawartości boru w smole węglowej od własności węgla i warunków odgazowania

The Relationship between Coal Properties Degassing Conditions and Boron Content

Z. FRANKL, A. GROSSMAN

Katedra Chemicznej Przeróbki Węgla Politechniki, Gliwice

Przydatność smół węglowych do produkcji grafitu reaktorowego jest ograniczona zawartością nawet śladów boru. Bor występuje w węglu kamiennym w substancji organicznej i w substancji mineralnej. Na zanieczyszczenie smół i koksov pakowych wpływa bor organiczny oraz w pewnym stopniu typ węgla, natomiast nie zależy ono w sposób istotny od boru mineralnego oraz temperatury przegrzania. Dlatego nie zachodzi konieczność wzbogacania węgla przeznaczonych do odgazowania pod warunkiem zabezpieczenia się przed porywaniem pyłów z komory koksoowniczej. Sam dobór węgla nie wystarcza do otrzymania produktów jądrowo czystych, zapewnia jednak poprawę czystości lepiscza smołowego oraz utrzymanie koksu pakowego zanieczyszczonego w stopniu nie utrudniającym dalszych zabiegów rafinacyjnych.

TO-14

O niektórych własnościach fizycznych paków węglowych (lepkość i gęstość)

Some Physical Properties of Coal-Pitch (Viscosity and Density)

Z. GAJEWSKI

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

Zbadano lepkość i gęstość paków o różnych temp. mięknięcia uzyskanych przy destylacji wysokotemperaturowej smoły węglowej. Lepkość dynamiczną zmierzono przy pomocy specjalnie zaprojektowanego rotacyjnego wiskozymetru konwencjonalnego w zakresie temperatur 135—200°C (paki miękkie) i 220—300°C (paki twarde). Wyniki cechowania ujęto w proste wzory empiryczne. Stwierdzono, iż lepkość dynamiczna i kinetyczna paków jako funkcja temperatury posiada na wykresie kształt hiperboli, której górna gałąź spełnia równanie: $\eta = a \log T + b$, dolna zaś równanie: $\eta = (a \log T + b)^{-1}$. Lepkość paków w danym zakresie temperatur nie jest zależna wprost od temperatury mięknięcia a utwardzanie paku wpływa na zmniejszenie się gradientu temperaturowego lepkości.

Gęstość paków zbadano w tym samym przedziale temperatur przy pomocy wagi Mohra z kwarcowym pływakim. Stwierdzono, iż gęstość paków jako funkcja temperatury spełnia w danym przedziale temperatur równanie: $d_t = at + b$. Wyliczona z tego równania wartość gęstości dla temperatury 17,5°C jest zgodna w granicach 0,5% z wynikiem pomiaru gęstości paku w tej temperaturze przy pomocy piknometru. Potwierdza to koloidalną strukturę paku. Gęstość paków nie zależy wprost od temperatury mięknięcia. Utwardzanie paku zmniejsza temperaturowy gradient gęstości, co związane jest ze wzrostem zawartości α — paku.

TO-15

Otrzymywanie estrów kwasu akrylowego z acetylenu i tlenku węgla pod zwykłym ciśnieniem

Acrylic Acid Esters Preparation from Acetylene and Carbon Oxide under Normal Pressure

M. GIEDROYC

Instytut Syntezy Chemicznej, Chorzów

Akrylany wg metody Reppego otrzymuje się w jednej operacji ze związków podstawionych wg reakcji:



Celem naszym było opracowanie tej metody tak, by było można zastosować ją do produkcji estrów etylowego i butylowego w skali przemysłowej.

Warunki bezpieczeństwa oraz trudności w znalezieniu aktywnego katalizatora w miejsce karbonylku niklu ograniczają syntezę do metody bezciśnieniowej.

428

W tej bezpiecznej metodzie unika się sprężania acetylenu, a w optymalnych warunkach wydajność dochodzi do 90% przy nieznacznej ilości produktów ubocznych.

Reakcja może być prowadzona w środowisku kwaśnym w sposób ciągły lub periodyczny. Obok odpowiedniego estru tworzy się sól niklu, którą zawraca się do produkcji karbonylku. Otrzymany ester rektyfikuje się.

TO-16

Badania fizykochemiczne polskiego „surowego antracenu”

Physico-chemical Investigation of Polish Crude Anthracene

J. GÓRZYŃSKA

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

W oparciu o wytyczne Świętosławskiego dla badania fizykochemicznego charakteru, a więc i składu frakcji wysokowrzących smoły węglowej wysokotemperaturowej, przeprowadzono badania polskiego surowego antracenu. Surowy antracen podzielono za pomocą destylacji z krezolem na (A) osad zawierający produkt antracenowo-karbazolowy i (B) pozostałość pokrezolową zawierającą głównie produkt fenantrenowo-fluorenowy. Obydwa produkty poddano destylacji frakcjowanej. W zebranych próbkach oznaczano temperaturę zaniku kryształów. Skład oznaczano także za pomocą analizy spektralnej. Krzywe destylacji i krzywe kriometryczne poddano interpretacji fizykochemicznej. Wyprowadzono następujące wnioski:

1. Krezole są selektywnym rozpuszczalnikiem dla karbazolu, który całkowicie znalazł się w (A).
2. Krezole są selektywnym rozpuszczalnikiem dla fluorenu, który całkowicie znalazł się w (B).
3. Krezole prawie całkowicie usunęły z (A) fenantren.
4. Jednorazowa destylacja (A) pozwoliła uzyskać frakcję antracenową o zawartości 90% antracenu i frakcję karbazolową o zawartości 50% karbazolu (frakcja karbazolowa stanowi 60% wsadu).

TO-17

Azeotropowe rozdzielanie antracenu i karbazolu drogą destylacji antracenu z węglowodorami alifatycznymi

The Separation of Anthracene from Carbazole by Azeotropic Distillation with Aliphatic Hydrocarbons

J. GÓRZYŃSKA

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Przeprowadzono rozdzielanie antracenu i karbazolu drogą azeotropowej destylacji z wazeliną.

Surowy antracen najpierw uwolniono od fenantrenu, fluorenu i substancji oleistych przez krystalizację z krezoli. Wydzielony produkt antracenowo-karbazolowy

lowy destylowano na kolumnie z nadmiarem wazeliny. Badane próbki uwalniano od olejów przez krystalizację z etanolu i oznaczano temperaturę zaniku kryształów.

Wykreślono krzywą destylacji i krzywą kriometryczną. Antracen wydestylował azeotropowo z węglowodorami; temperatura wrzenia azeotropów wynosiła 302°C. W kolbie pozostał karbazol i produkty pirolizy. Pozostałość przemyto benzyną i przesublimowano. Otrzymano produkt o temperaturze topnienia 336,3°C, czyli powyżej 90% czystości karbazol. Dla wyjaśnienia charakteru układów kriometrycznych występujących w produktach destylacji zbadano temperatury zaniku kryształów układów: antracen—oktadekan i antracen—heksadekan. Układy tworzą eutektyki o ograniczonej rozpuszczalności fazy ciekłej. Dalsze badania w toku.

TO-18

Charakterystyka fizykochemiczna polskiego oleju chryzenowego

Physico-chemical Characteristic of Polish Chryzene Oil

J. GÓRZYŃSKA

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Polski olej chryzenowy poddano destylacji na kolumnie. Zebrane próbki badano kriometrycznie oznaczając temperaturę zaniku kryształów otrzymanych próbek i temperaturę zaniku kryształów tych próbek przekrystalizowanych z etanolu. Skład oznaczano spektralnie. Stwierdzono, że olej chryzenowy można podzielić na szereg układów eutektycznych. Obniżenie się selektywności kolumny w tak wysokich temperaturach powoduje zaleganie w tym oleju frakcji o wiele niższej wrzących, np. acenaftenowej. W obszarze roztworów stałych (320°C—360°C) zaobserwowano eutektyki, których składnikiem głównym krystalizacji są roztwory stałe fenantrenu i antracenu. Anomalią jest nieproporcjonalnie wysoka zawartość fenantrenu (8—10 razy większa od zawartości antracenu).

Potwierdzono podział na grupy frakcji wysokowrzących przedstawionych przez W. Świętosławskiego w monografii pt. „Fizykochemia smoły węglowej”.

TO-19

Nowa metoda wydzielania karbazolu z frakcji antracenu smoły węglowej

The New Method of Carbazole Separation from Coal Tar Anthracene Oil

J. GÓRZYŃSKA

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu, Warszawa

Znaną jest własność karbazolu jako imidu tworzenia soli zarówno z kwasami jak i zasadami w warunkach skrajnych. De Bruyn ogłosił patent o wydzieleniu karbazolu z roztworu benzenowego przez wytrząsanie z 90% kwasem siarkowym. W tych warunkach jednak powstają pochodne mono-, dwu-, trójsulfokarbazoli trud-

no hydrolizujące wskutek czego wydobycie z nich karbazolu nie jest ilościowe. Aby otrzymać ilościowo siarczan karbazolu, do wytrąsania użyto kwasu siarkowego rozcieńczonego nie wodą, a związkiem organicznym, który się w kwasie rozpuszcza, np. pirydyną lub 2-metyloaniliną. Powstaje wówczas ilościowo tylko siarczan karbazolu, który już na zimno hydrolizuje. Otrzymano karbazol powyżej 98% (temperatura topnienia 247°C).

TO-20

**Metoda otrzymywania estru metylowego kwasu dwuchlorooctowego
w powiązaniu z dwuchloroacetylowaniem D(-)treoaminy
do detreomycyny**

**The Application of Dichloroacetic Acid Methyl Ester for Preparation
of Laevorotatory Chloromycetin from D(-)Treoamine**

Z. GRABOWIECKI, Z. KOSIAROWA
Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne, Kraków

Opracowano metodę stanowiącą całkowitą zmianę tzw. „cyjankowej” metody dwuchloroacetylacji oraz częściową modyfikację metody Szemjakina. Metoda znajduje zastosowanie przy produkcji detreomycyny, tj. chloromycetyny lewoskrętnej. Metoda posiada dwa przejścia: a) otrzymywanie estru metylowego kwasu dwuchlorooctowego; b) dwuchloroacetylacja D-treoaminy za pomocą estru metylowego kwasu dwuchlorooctowego w oparciu o schemat Szemjakina. Wydajność 84%.

TO-21

**O zastosowaniu rozproszonego promieniowania beta
do przybliżonego oznaczania zawartości niektórych substancji**

**Application of Scattered beta Radiation to Approximate
Determination of Some Substances**

A. GROSSMAN, R. ŚWIERCZEK
Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki w Gliwicach

Wykorzystano zależność między liczbą atomową naprowieniowywanej substancji a zdolnością tej substancji do rozpraszania cząstek beta. Dzięki różnicy średnich liczb atomowych substancji organicznej węgla i domieszek mineralnych można na tej podstawie oznaczać bezpośrednio zawartość substancji mineralnej w węglach kamiennych zamiast określać ją jako popiół pozostały po spalaniu próbki. Jeżeli badane węgle zawierają substancje mineralne o różnym składzie chemicznym, należy dla każdej z nich opracować odrębną krzywą wzorcową. Wykonanie oznaczenia jest łatwe i szybkie, nie wymaga dokładnego suszenia, spalania, kilkakrotnego ważenia i przeliczania wyników na jednostkę masy, a dokładność wystarcza dla potrzeb orientacyjnej kontroli przemysłowej.

Podobnie można oznaczać przybliżone zawartości związków ciężkich pierwiastków w rozpuszczalnikach o niskiej średniej liczbie atomowej, kontrolować przebieg chlorowania węglowodorów itp.

TO-22

Główne składniki krystalizacji w oleju płuczkowym

The Main Crystalization Components in Wash Oil

T. GRUBERSKI

*Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa*

Badania wysokowrzących frakcji smoły węglowej, do których zalicza się również olej płuczkowy, oparte są na zastosowaniu metody destylacyjno-kriometrycznej, która jasno tłumaczy ustalanie się równowag pomiędzy fazą ciekłą a wydzielającymi się fazami stałymi.

Metoda ta polega na przeprowadzeniu frakcjonowanej destylacji badanego oleju płuczkowego, oznaczeniu temperatur zaniku kryształów odbieranych próbek destylatu oraz ich osadów przekrystalizowanych z metanolu po uprzednim oddzieleniu olejów niskokrzepnących.

Na podstawie tych samych oznaczeń wyjaśniono, jakie składniki główne krystalizacji występują podczas frakcjonowanej destylacji badanego oleju płuczkowego, w jakim stadium destylacji zanika jeden składnik główny krystalizacji a pojawia się następny, oraz czy tworzą one między sobą układy eutektyczne, czy też roztwory stałe.

W wyniku stosowanej metody stwierdzono, że w czasie frakcjonowanej destylacji obojętnego oleju płuczkowego:

- 1) naftalen, 2-metylnaftalen, dwufenyl, acenaften i fluoren występują jako główne składniki krystalizacji;
- 2) wyżej wymienione substancje można wydzielić w stanie dość wysokiej czystości z mieszaniny polieutektycznej;
- 3) z dużym przybliżeniem można dokonać ich oznaczeń ilościowych.

TO-23

Hydrorafinacja benzolu surowego

Hydrotreating of Crude Benzol

J. GRZECHOWIAK, Z. TOMASIK

Polska Akademia Nauk, Zakład Syntezy Organicznej, Pracownia Nr 11, Wrocław

Do rafinacji użyto tzw. benzol lekki (o granicach wrzenia 81—145°C). Doświadczenia przeprowadzono w aparaturze składającej się z reaktora, pompki podającej surowiec, odparownika, chłodnicy, rozdzielacza wysok- i niskociśnieniowego. Przeprowadzono szereg prób, w czasie których przebadano trzy katalizatory: $\text{MoO}_3\text{—CoO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{WS}_2\text{—NiS/Al}_2\text{O}_3$ i WS_2 .

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły na ustalenie optymalnych warunków omawianego procesu. Stwierdzono, iż wzrost temperatury z 310°C do 350°C wpływa korzystnie na jakość otrzymywanego rafinatu. Zwiększając ciśnienie wodoru z 20 do 30 atm. obserwuje się znaczne polepszenie rafinatu. Zwiększenie szyb-

kości objętościowej powyżej 2,5 — 3¹/₁ wywiera gwałtowny i niekorzystny wpływ na jakość otrzymywanego rafinatu. Dość wyraźny dodatni wpływ obserwuje się przy zwiększeniu stosunku wodoru do benzolu z 150:1 do 300:1.

Jakość niedestylowanego rafinatu otrzymanego przy zastosowaniu optymalnych parametrów procesu, jak też czystych produktów otrzymanych po rozdestylowaniu na kolumnie frakcjonującej jest o wiele wyższa aniżeli analogicznych produktów otrzymanych przy zastosowaniu rafinacji kwasowej. Należy również zaznaczyć, iż wydajność produktu przy hydrorafinacji wynosi ok. 98%.

TO-24

Otrzymywanie bezwodnika kwasu maleinowego przez katalityczne utlenianie benzenu na kontakcie fluidalnym

Preparation of Maleic Anhydride from Benzene by Catalytic Oxidation on Fluidized Contact

J. IWIŃSKI, T. CZARNOŃ
Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa

Badano w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej proces katalitycznego utleniania powietrzem benzenu do bezwodnika kwasu maleinowego, stosując kontakt w fazie fluidalnej. Otrzymano i zbadano szereg kontaktów wanadowo-molibdenowych różniących się nośnikiem, składem, wielkością ziarna, ew. sposobem otrzymywania. Określono warunki fluidyzacji poszczególnych kontaktów oraz ich odporność na ścieranie. Zbadano wpływ poszczególnych parametrów na wydajność i czystość produktu. Najlepsze wyniki (40% konwersji benzenu do bezwodnika oraz 70% wydajności teoretycznej w stosunku do benzenu przereagowanego) uzyskano na kontakcie zawierającym stop V₂O₅ i MoO₃ z dodatkiem K₂SO₄ na korundzie o średniej wielkości ziarna 0.40 mm. Optymalne warunki pracy tego kontaktu były następujące: temperatura 450°C, czas kontaktowania 2,16 sek., stosunek molowy benzen—powietrze 1:60, obciążenie ok. 25 g/kg.h.

Zbadano wstępnie warunki kondensacji surowego produktu w postaci bezwodnika. Wyniki badań będą wykorzystane przy projektowaniu przemysłowej produkcji bezwodnika maleinowego.

TO-25

Hydroodsiarczanie benzyn i olejów napędowych

Hydrodesulphurization of Petrols and Engine Oils.

S. JANIĄK, Z. TOMASIK, R. TRUSZCZYŃSKI
Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych, Politechniki, Wrocław

Badania nad katalitycznym hydroodsiarczaniem produktów naftowych miały na celu znalezienie najlepszego nośnika do katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem tlenku glinu; zbadanie wpływu temperatury, ciśnienia, szybkości przestrzennej przepływów benzyny i wodoru, czasu pracy katalizatora, stężenia

i jakości połączeń siarkowych na odsiarczanie. Doświadczenia przeprowadzono w laboratoryjnej aparaturze ciśnieniowej pracującej w sposób ciągły.

Opracowano własne katalizatory molibdenowo-kobaltowe osadzone na różnych nośnikach.

Jako surowce stosowano rozmaite benzyny o zawartości siarki od 0,035% do 1,220% i olej napędowy z ropy o zawartości 0,512% siarki. Otrzymano benzyny o zawartości 0,009% siarki i oleje napędowe o zawartości 0,084% siarki.

Prześledzono usunięcie siarki na różnych katalizatorach przy zmiennych ciśnieniach, temperaturach, stężeniach wodoru i surowca. Zbadano wpływ rodzaju i ilości siarki.

Stwierdzono, że ilość aromatów w benzynie nie zmniejsza się, natomiast po procesie spada nieco zawartość olefin. Badano charakter osadów dezaktywujących katalizator.

Zebrane dane są wystarczające do zaprojektowania urządzenia półtechnicznego.

TO-26

Wpływ małych ilości niżej wrzących zanieczyszczeń na przebieg destylacji normalnej frakcji pikolinowej

Influence of Small Amounts of Lower Boiling Contaminations on Standard Distillation Course of Picoline Fraction

J. JANKUN

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Frakcja pikolinowa, w której skład wchodzi 2,6-lutydyna, 3- i 4-pikolina, zawiera zazwyczaj jako typowe zanieczyszczenia: wodę, 2-pikolinę oraz wyżej wrzące lutydyny.

Wykonano serię badań nad wpływem wody w ilości od 0,1 — 1% i niezależnie 2-pikoliny w ilości od 1 do 10% na przebieg znormalizowanej destylacji tej frakcji.

Porównano kształt krzywych destylacji i stwierdzono, że powszechnie dotychczas stosowana metoda znormalizowanej destylacji Englera nie może być używana do oznaczania małych ilości 2-pikoliny we frakcji pikolinowej zwłaszcza w obecności śladów wody (obniżenie temperatury wrzenia przy zawartości 10% 2-pikoliny odpowiada 0,1% zawartości wody).

Wyniki uzyskane znajdują potwierdzenie w badaniach nad równowagą ciecz—para w układzie 2-pikolina — 2,6-lutydyna. Stwierdzono, że współczynnik lotności względnej jest bliski jedności, a więc rozdział należy prowadzić na wysokoselektywnych kolumnach.

TO-27

Polidispersyjność polichlorku winylu a jego własności mechaniczne

The Influence of Polyvinyl Chloride Heteromolecularity on its Mechanical Properties

A. KAMIŃSKA, A. ULIŃSKA

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu im. Kopernika, Toruń

Rozfrakcjonowano i zbadano wytrzymałość na zerwanie i wydłużenie trzech polichlorków:

- 1) Jugowinył ACE-404 $\overline{M} = 35960$
 2) P. C. W. Polski z roku 1956 $\overline{M} = 35000$
 3) P-niemiecki ekstrahowany $\overline{M} = 35100$

Pomiary własności mechanicznych wykonano na foliach i na błonach, zrobionych w jednakowych warunkach. Każdą wartość otrzymywano jako średnią z pomiarów 15—20 próbek.

Otrzymano wartości różne dla każdego gatunku polichlorku. Wyniki przedyskutowano na tle wykreślonych krzywych podziału. Krzywe te znacznie się różnią dla każdego typu polichlorku.

TO-28

Metylenosiarczynowanie lignin technicznych

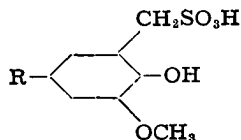
The Methylenesulphitation of Technical Lignins

Z. KIN

Zakłady Celulozowo-Papiernicze, Włocławek

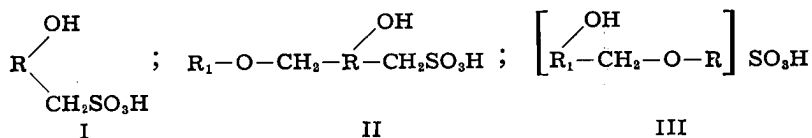
Przy alkalicznej hydrolizie kwasów lignosulfonowych otrzymuje się znaczne ilości ligniny siarczynowej, która nie ma do tej pory technicznego zastosowania.

Ligniny tego pochodzenia ogrzewane z solą sodową kwasu hydroksymetanosulfonowego w temp. 140°C przez 5 godzin dają produkty rozpuszczalne w wodzie. Stwierdzono w badanej ligninie obecność grup $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, które powodują hydrofilność związku i są wbudowane w aromatyczne jądro ligninowe:



gdzie $\text{R} = \text{CH}_3$ lub reszta ligninowa.

Otrzymane pochodne lignin technicznych zastosowano jako syntany garbujące. Zbadano własności garbujące następujących pochodnych ligninowych, otrzymanych w wyniku reakcji metylenosiarczynowania:



TO-29

Kinetyka desulfonacji kwasów lignosulfonowych

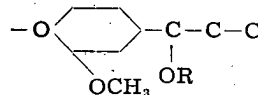
Kinetics of Desulphonation of Lignosulphonic Acids

Z. KIN, D. POKŁĘKOWSKA

Zakłady Celulozowo-Papiernicze, Włocławek

Podczas alkalicznego ogrzewania kwasów lignosulfonowych część grup sulfonowych (około 50%) zostaje odszczepiona, tworzy się wanilina, aldehyd octowy; kwasy lignosulfonowe ulegają daleko idącemu przekształceniu ze zwiększeniem się ich własności fenolowych.

Stwierdzono: 1) w 110°C odszczepia się 50—55% ogólnej ilości grup sulfonowych; 2) w 110°C już po 30 min. odszczepia się 80% grup sulfonowych w stosunku do ilości grup odszczepionych w tych warunkach w ciągu 8 godz.; 3) w 150°C odszczepia się 90—100% ogólnej ilości grup; 4) odszczepianie grup sulfonowych z substancji modelowej (kwasu 2-nafto-1-metylenosulfonowego jest stałe), tzn. wyliczona stała K w różnych stadiach reakcji, w/g reakcji drugiego rzędu są zbliżone. Na tej podstawie można wnioskować, że grupy sulfonowe w kwasach lignosulfonowych są wbudowane w różne miejsca łańcucha propanowego jednostki fenylopropanowej ligniny. Odszczepione grupy sulfonowe mogą być zastąpione przez różne fenole, ta wymiana następuje w trakcie alkalicznego ogrzewania. Stwierdzono, że ilość związanych fenoli jest proporcjonalna do odszczepionych grup sulfonowych. Zsyntetyzowano szereg pochodnych o ogólnej strukturze:



gdzie R = aryl (lub hydroksyaryl), które mają samodzielne własności garbujące.

TO-30

Oczyszczanie brzeczeki podrożdżowej za pomocą czynnego osadu

Treatment of Waste Waters from the Yeast Factory with Activated Frugde

A. KINTZEL

Instytut Przemysłu Fermentacyjnego, Warszawa

Przeprowadzono próby laboratoryjne nad oczyszczaniem brzeczeki podrożdżowej za pomocą czynnego osadu. Przy objętości osadu ok. 50% po półgodzinnym opadaniu i czasie przewietrzania 12 godzin uzyskano spadek BZT₅ w wysokości 99%. Do oczyszczania stosowano brzeczkę podrożdżową rozcieńczoną wodą w stosunku 1:1 o BZT₅ 2500—3000 mg O₂/l oraz uzupełniający dodatek P₂O₅ w ilości 30 mg P₂O₅ na 1000 mg BZT₅.

Próby na skalę ćwierćtechniczną potwierdziły wyniki laboratoryjne. Ilość powietrza (jeszcze nie ustalona ostatecznie) wynosi według ostatnich doświadczeń 11,5 m³ na godzinę i 1 m³ brzeczeki.

TO-31

Przydatność petrolatum jako surowca do utlenienia

Petrolatum Usefulness as Raw Product for Oxidation

W. KISIELOW, S. GOŁĘBIOWSKI, Cz. KAJDAS

Politechnika Śląska, Gliwice

W związku z brakiem surowców do syntezy kwasów tłuszczowych badano możliwości polepszenia zdolności do utlenienia petrolatum, tj. produktu ubocznego, otrzymywanego przy rozpuszczalnikowym odparafinowaniu olejów mineralnych.

Stosowano rafinację kwasowo-lugową, rozpuszczalnikową oraz ekstrakcyjną krystalizację karbamidem. Badano zdolność do utlenienia otrzymanych rafinatów i ekstraktu w jednakowych warunkach wobec KMnO_4 jako katalizatora. Stwierdzono, że najłatwiej utlenia się ekstrakt karbamidowy, otrzymywany z roztworu petrolatum w benzynie ekstrakcyjnej w ilości 40%. Po 15 godz. utlenienia w 110°C ekstrakt daje produkt o liczbie kwasowej 73,5 mg KOH/g i liczbie zmydlenia 136,5 mg KOH/g. Pozostałe rafinaty utleniają się znacznie gorzej. Stosując utlenienie ekstraktu z recyrkulacją węglowodorów nieutlenionych otrzymano substancje zmydlające się z wydajnością ponad 80%.

TO-32

Odparafinowanie karbamidem rop surowych

Deparaffination of Crude Petroleum by Urea

W. KISIELOW, M. GROCHOWSKA, M. RUTKOWSKA

Polska Akademia Nauk, Zakład Syntezy Organicznej, Pracownia Nr 7, Gliwice

Stwierdzono, że stosując ekstrakcyjną krystalizację karbamidem surowych rop naftowych parafinowych można wydzielić koncentraty węglowodorów stałych. Ropy naftowe nie wymagają poprzednio żadnej obróbki oprócz rozcieńczenia eterem naftowym. Podano wydajności ekstraktów karbamidowych dla 22 polskich rop naftowych. Na przykładzie ropy parafinowej Mokre, z której uzyskuje się 13% ekstraktu karbamidowego o temperaturze krzepnięcia 48°C , podano skład i własności ekstraktu oraz oznaczono wpływ odparafinowania na własności technologiczne i chemiczne rop. Ponadto podano zawartość węglowodorów reagujących z karbamidem w 3%-owych destylatach i pozostałości ropy Mokre.

TO-33

Wpływ składu grupowego i frakcyjnego surowca naftowego na własności techniczne alkiloarylosulfonianów

Influence of group and Fraction Composition of Raw Petroleum Product on the Technical Properties of Alkyl-Arylsulfonates

W. KISIELOW, U. SZAJAJKO, A. HOPFINGER

Politechnika Śląska, Gliwice

W związku z aktualnością zagadnienia syntezy środków myjących w oparciu o surowce naftowe przeprowadzono badanie w celu doboru frakcji naftowych o najbardziej odpowiednich własnościach. Otrzymano szereg preparatów powierzchniowo-czynnych typu alkiloarylosulfonianów. Przy zachowaniu stałych warunków syntezy zmieniano skład frakcyjny i grupowy węglowodorów użytych do alkilowania. Zmiany składu grupowego uzyskiwano mieszając ze sobą w różnych proporcjach produkty rozdzielu karbamidem nafty poprzednio pozbawionej węglowo-

dorów aromatycznych. Jako kryterium oceny jakości otrzymanych alkiloarylosulfonianów oznaczano metodą konwencjonalną ich zdolności piorące. Stwierdzono, że najlepszym surowcem dla produkcji detergentów omawianego typu są ekstrakty karbamidowe i to zarówno ze względu na wydajność procesu, jak i jakość uzyskanych produktów.

TO-34

Badania nad związkami selenu powstającymi w reakcji utleniania chinoliny kwasem siarkowym w obecności selenu jako katalizatora

Investigations on Selenium Compounds Obtained During Quinoline Oxidation with Sulphuric Acid in Presence of Selenium as Catalyst

A. KOTARSKI

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Wykonano badania nad charakterem związków selenu, powstających w reakcji utleniania chinoliny kwasem siarkowym do kwasu nikotynowego w obecności selenu jako katalizatora. Wykryto i oznaczono ilościowo w produktach tej reakcji następujące związki i postacie selenu: selen metaliczny, tzw. selen rozpuszczony, tj. selen wytrącający się z roztworu kwasu przy rozcieńczaniu wodą jako selen czerwony-elementarny, dwutlenek selenu oraz pewne związki seleno-organiczne. Występowanie wszystkich tych związków jest niezależne od tego, czy użyto do reakcji selenu elementarnego, czy dwutlenku selenu. Wstępne badania nad wykrytymi związkami seleno-organicznymi wykazały, że jest to mieszanina związków o własnościach zasadowych odpornych na czynniki utleniające o składzie elementarnym C, H, N, Se i prawdopodobnie O, nie opisanych dotąd w literaturze. Dalsze badania nad tymi związkami są w toku.

TO-35

Z badań nad oczyszczaniem ścieków przemysłowych metodami biologicznymi

Studies on the Purification of Industrial Sewages by Biological Methods

J. KUCHARSKI, K. KRYGIELOWA, W. HAMAN, A. STERNIŃSKI, K. BARDECKI
Instytut Chemii Ogólnej i Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa

Opracowano metody oczyszczania ścieków fenolowych z wylewni (półkoks). Uzyskano likwidację fenoli jedno- i dwuwodorotlenowych poniżej 1 mg/l oraz spadek BZT₅ i utlenialności o około 70%. Opracowano szereg parametrów do projektowania instalacji technicznej. Badania wykonano na modelach laboratoryjnych

438

złóż zraszanych i osadu czynnego. Na tej samej aparaturze opracowano metodę unieszkodliwiania ścieków z produkcji nitrogliceryny, uzyskując spadek jej zawartości z 1700 do 20—50 mg/l. Opracowano szereg parametrów oraz zbadano mechanizm rozkładu nitrogliceryny na osadzie czynnym.

TO-36

Kraking katalityczny i piroliza smół węglowych

The Catalytic Cracking and Pyrolysis of Coal-Tars

W. KUCZYŃSKI, J. GILEWICZ, J. ZERBE, B. JORDAN

Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań

Na przykładzie smoły generatorowej z węgla brunatnego opracowano sposób przerobu smół w kierunku uzyskania fenoli, benzyny, olejów i produktów gazowych. Z odwodnionej smoły generatorowej wydzielano frakcję 180°—360° stanowiącą ok. 80% obj. smoły. Frakcję tę krakowano w obecności katalizatora glino-krzemianowego otrzymując pewne ilości gazów, benzyny i olejów wrzających powyżej 180°. Oleje te poddawano z kolei pirolizie w 700° w obecności przegrzanej pary wodnej. Oznaczono własności otrzymanych z obu procesów frakcji ciekłych oraz określono metodą chromatografii gazowej skład procentowy mieszaniny gazów pokrakingowych i frakcji gazowej otrzymanej z pirolizy. Jako katalizator w procesie krakingu stosowano przerabianą metodą własną glinę bentonitową pochodzącą z woj. kieleckiego.

Przeprowadzono również próby usuwania fenoli z szerokiej frakcji olejów przed ich rozkładem.

TO-37

Zastosowanie wymienniczy kationowych w reakcji estryfikacji

The Application of Ionites in Esterification

W. KUCZYŃSKI, L. RAMLAU

Katedra Technologii Chemicznej Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań

Otrzymywano ester etylooctowy na wymienniczych pochodzenia krajowego i zagranicznego badając wydajność estru i porównując ją z wydajnością uzyskiwaną w metodzie klasycznej. Przy otrzymywaniu estru butylooctowego badano kinetykę reakcji prowadzonej w obecności następujących katalizatorów: a) wymienniczy „N” i „NC” preparowanych z kwasów huminowych z węgla brunatnego, b) krajowego wymiennicza „Escarbo”, c) wymiennicza MK3 produkowanego w Kędzierzynie, d) Wofatytu P, e) Wofatytu F, f) Dusaritu S.

TO-38

**Próby demineralizacji wybranych roztworów o znaczeniu przemysłowym
za pomocą elektrodializy przy użyciu przepon jonowymiennych**

**Determination of some Industrial Solutions with Aid
of Electrodialize with Ion Exchanger-Membranes**

M. LESZKO

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wykonano serie niejednorodnych przepon kationo- i anionowymiennych w oparciu o gumę jako tworzywo wiążące. Otrzymane przepony odznaczają się stosunkowo niskim oporem elektrycznym (rzędu 100 ohmów.cm²), selektywnością wynoszącą 0,82—0,96 i dobrą odpornością na wyższe temperatury. Stosując je przeprowadzono w wieloudziałowym elektrolizatorze próbę demineralizacji roztworów cukrowych i wód naturalnych. Przy roztworach cukrowych uzyskany stopień odsolenia sięga 90% przy gęstości prądu wynoszącej około 1 amper/dcm². Zwrócono uwagę na różnicę stężeń możliwą do osiągnięcia między przegrodami, w których zachodzi rozcieńczanie roztworu, a przegrodami zbierającymi. Oszacowano wędrówkę wody i dyfuzję cukru.

TO-39

**Otrzymywanie bezwodnych i odolejonych sulfokwasów
naftowych z sulfolanu**

**Preparation of Anhydrous and Deoiled Petroleum Sulphoacids
from Sulpholane**

L. LEWICKI, Z. TOMASIK

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki, Wrocław

W poszukiwaniu metod otrzymywania bezwodnych i odolejonych sulfokwasów naftowych zwrócono uwagę na możliwość zastosowania w tym celu kwasu siarkowego i oleum jako selektywnych rozpuszczalników. Wolne sulfokwasy otrzymywano z sulfolanu (mieszaniny mydeł sulfonaftowych, oleju i wody), produktu wyśalania ługów odpadkowych przy rafinacji olejów smarowych metodą kwasowo-ługową.

Zasada opracowanego postępowania jest następująca: sulfolan rozpuszcza się w odpowiedniej ilości benzyny, a następnie zadaje kwasem siarkowym, oleum lub ich mieszaniną. Po wytrząsaniu i odstawieniu otrzymuje się dolną warstwę — kwasową i górną — oleju w benzynie. Warstwa kwasowa zebrana oddzielnie zadana odpowiednią ilością wody z kolei rozwarstwia się na dolną warstwę stanowiącą kwas siarkowy i na górną składającą się z sulfokwasów z ewentualną domieszką substancji żywicznych (w zależności od warunków prowadzenia procesu).

Stosowano stężony kwas siarkowy, oleum 20%-owy i oleum 65%-owy. Stwierdzono, że olea są nie tylko czynnikami odolejającymi, lecz również przemieniają sulfokwa-

sy naftowe rozpuszczalne w oleju na nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w wodzie na nierozpuszczalne w oleju. Stężony kwas siarkowy stosowany do odolejenia na zimno nie wpływa na jakość sulfokwasów. Najlepsze odolejenie i najlepszy wydatek uzyskano przy zastosowaniu kwasu siarkowego na gorąco.

Przy sposobności stwierdzono, że nie wszystkie sulfokwasy naftowe dają się oznaczać ilościową metodą Pilata i Seredy oraz Suknarowskiego i Holzmana.

Przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego wodnych roztworów sulfokwasów otrzymanych przy pomocy oleum 65%-owego i stężonego kwasu siarkowego na gorąco. Zbadano zdolność rozszczepiania tłuszczów za pomocą wolnych sulfokwasów otrzymanych w różnych warunkach. Leżała ona w granicach 84,5—93%.

TO-40

Kraking olefinowy oleju gazowego (napędowego) i kogazyny (otrzymywanie etylenu do produkcji tworzyw, rozpuszczalników)

Olefine Cracking of Gas (Engine) Oil and Kogasin

J. LIPMAN, Z. TOMASIK

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki, Wrocław

Celem pracy było zbadanie optymalnych warunków otrzymania olefinów gazowych na drodze termicznego krakingu z oleju napędowego (gazowego) i kogazyny.

Ustalono optymalne parametry procesu, a mianowicie temperaturę, ilość podawanego surowca, ciśnienie oraz wpływ dodatku pary wodnej.

Stwierdzono, że temperatura tego procesu dla wymienionych surowców nie może być niższa od 700°C; ciśnienia stosowano w zakresie od 1 do 1,5 Ata.

W doświadczeniach do przestrzeni reakcyjnej doprowadzano parę wodną w stosunku molowym — woda do oleju 4,35 mol/mol.

Wszystkie doświadczenia wykonano w sposób ciągły.

Krakingowi olefinowemu poddawano frakcję ropną (olej napędowy-gazowy) o początku wrzenia 195°C destylujący w 85% do temperatury 360°C; lepkość przy 20°C 1,49°E; średni ciężar cząsteczkowy 235,1; wskaźnik charakterystyczny 11,8.

Maksymalne zgazowanie w próbach w jednym przebiegu wynosiło 60%.

TO-41

Własności poliazeotropowe zasad anilinowych

The Polyazeotropic Properties of Aniline Bases

Z. LISICKI, K. SOSNKOWSKA

Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu i Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa

Stosując metodykę Świętosławskiego i Lisickiego [W. Świętosławski, Z. Lisicki, *Bull. Acad. Polon., Serie des sci. chim., geol. et geogr.* 6, 1958, 453, 523, 675] zbadano własności poliazeotropowe aniliny i p-toluidyny w warunkach destylacji mieszanin poliazeotropowych typu smoły węglowej. Obiektem badań był olej karbo-

lowy zawierający, poza badanymi zasadami, przedstawicieli szeregu homologicznego fenoli, jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, węglowodorów parafinowych oraz naftalen.

Stwierdzono, że anilina destyluje się jako składnik serii azeotropów dodatnich z węglowodorami oraz azeotropów dodatnio-ujemnych z węglowodorami i niżej wrzającymi fenolami.

Natomiast p-toluidyna destyluje się razem z krezolami i naftalenem w postaci dolnostycznych, w odniesieniu do naftalenu, azeotropów dodatnio-ujemnych.

TO-42

Poliazeotropowa destylacja oleju odciekowego z frakcji naftalenowej II

Polyazeotropic Distillations of Mother Liquor Obtained from Naphthalene Oil II after Removal of Naphthalene

Z. LISICKI, K. SOSNKOWSKA

*Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu,
Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa*

Scharakteryzowano olej odciekowy z frakcji naftalenowej jako naturalną mieszaninę poliazeotropową, zawierającą sześć szeregów homologicznych. W oparciu o metodykę W. Świętosławskiego i Z. Lisickiego zbadano przebieg destylacji surowego oleju odciekowego oraz olejów pozbawionych składników: kwaśnych, zasadowych i obojętnych. Na tej podstawie wyjaśniono w ogólnych zarysach poliazeotropową destylację naftalenu w oleju odciekowym oraz zbadano wpływ różnych składników (kwaśnych, zasadowych i obojętnych) na jej przebieg. Wyjaśniono również wpływ różnych składników na azeotropowe pojawianie się 2-metylnaftalenu.

TO-43

Badania nad frakcjami toluenowymi benzyny lekkiej ze smoły niskotemperaturowej za pomocą destylacji z metanolem jako czynnikiem azeotropowym

Examination of Toluene Fractions Obtained from Light Oil of the Low-Temperature Coal Tar by Means of Distillation With Methanol as an Azeotropic Agent

H. MAJEWSKA, J. WERLE

*Zakład Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN,
Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa*

Smoła niskotemperaturowa stanowi mieszaninę poliazeotropową składającą się z kilku szeregów homologicznych: węglowodorów nasyconych i naftenów (H), olefinów (O) oraz aromatycznych (Ar). Badaniom poddano frakcje zawierające głów-

442

nie toluen, otrzymane po rozdestylowaniu benzyny lekkiej smoły wylewnej na kolumnie półtechnicznej.

Poszczególne frakcje toluenowe destylowane z nadmiarem czynnika azeotropowego tak dobieranego, aby dawał on z alifatykami azeotropy o dużych obniżeniach, nie tworzył natomiast wcale azeotropów bądź tworzył je z bardzo małymi obniżeniami azeotropowymi z aromatykami, w tym przypadku z toluenem.

Dla frakcji badanych dogodnym czynnikiem azeotropowym okazał się metanol.

Przeprowadzono szereg destylacji frakcji toluenowych samych i z nadmiarem metanolu. Podano wyjaśnienia przebiegu destylacji. Oznaczono zawartość aromatyków w poszczególnych badanych frakcjach oraz temperaturę pojawiania się benzenu i toluenu podczas destylacji benzyny lekkiej smoły niskotemperaturowej.

TO-44

Metoda badania frakcji ksilenowej benzyny lekkiej smoły niskotemperaturowej przy użyciu pirydyny jako czynnika azeotropowego

Method of Investigation of Xylene Fractions Obtained from Light Oil of the Low-Temperature Coal Tar by Means of Azeotropic Distillation with Pyridine

H. MAJEWSKA, J. WERLE

*Zakład Fizykochemii Podstawowych Substancji Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej PAN,
Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa*

Benzynę lekką smoły niskotemperaturowej poddano redestylacji na kolumnie półtechnicznej. Frakcje najwyższej wrzące, zawierające prócz szeregów homologów i ich izomerów węglowodorów parafinowych i naftenowych (H), olefinowych (O) również i aromatyczne (Ar), a mianowicie izomeryczne ksyleny oraz etylobenzen, poddano badaniom.

Poszczególne frakcje badanej benzyny destylowano najpierw same, a następnie z nadmiarem odpowiednio wybranego czynnika azeotropowego. Dla frakcji zawierających ksyleny stosowano pirydynę. Następnie z każdej odebranej frakcji wymywno pirydynę, suszono węglowodory oraz mierzono ich objętość i współczynnik załamania światła.

Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy, przy czym stosowano zasadę, że zarówno dla pierwszej jak i dla drugiej destylacji wykonanej z tą samą frakcją za 100% objętości destylatu przyjmuje się ilość wydestylowanych węglowodorów.

W ten sposób poddano badaniom wszystkie frakcje zawierające ksylenu. Podano przy tym wytłumaczenie przebiegu poszczególnych destylacji z punktu widzenia tworzących się podczas destylacji azeotropów dodatnich wieloskładnikowych. Oznaczono na podstawie wyników destylacji procent węglowodorów aromatycznych występujących w poszczególnych frakcjach.

TO-45

Nowa metoda oczyszczania zasad chinolinowych i pirydynowych otrzymanych z olejów smołowych

The New Method of Purification of Quinoline and Pyridine Bases from Tar Oils

S. MALANOWSKI

Zakład Fizykochemiczny Instytutu Chemii Ogólnej, Warszawa

Zbadano rozpuszczalności związków obojętnych i kwaśnych w roztworach wodnych siarczanów zasad chinolinowych i pirydynowych w zależności od pH roztworu. Badania prowadzono także w obecności wolnego kwasu siarkowego lub amoniaku. Ustalono warunki pH, przy którym występuje minimum rozpuszczalności związków kwaśnych i obojętnych. Metodę tę zastosowano do oczyszczania siarczanów zasad chinolinowych i pirydynowych otrzymanych w wyniku ekstrakcji olejów smołowych roztworami kwasu siarkowego, stosując dwustopniowe zobojętnianie ich amoniakiem. Pierwsze stadium zobojętniania prowadzi się do wartości pH ok. 6, to jest do otrzymania siarczanu obojętnego. Następnie oddziela się wydzielone substancje obojętne i kwaśne, a siarczany poddaje się dalszemu zobojętnieniu celem wydzielenia czystych chinolin bądź pirydyn.

TO-46

Kopolimery monomeru zjonizowanego i bromku winylu

The Copolymers of Ionized Monomer and Vinyl Bromide

Z. MAŃKOWSKI, A. ULIŃSKA

Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Badano kopolimeryzację bromku winylu z kwasem metakrylowym, winylosulfonianem sodowym i akryloamidem.

Bromek winylu był kopolimeryzowany wobec nadtlenu benzoilu: 1) w bloku — czysty kwas metakrylowy i bromek winylu, 2) w bloku po doprowadzeniu pH do 4,8 przy pomocy roztworu KOH, 3) w roztworze metanolu.

Do dalszej pracy używane były kopolimery z metody pierwszej, bowiem dawały one żadaną wydajność w najkrótszym czasie.

Do wyznaczenia reaktywności względnych brano kopolimery w początkowym stadium tworzenia przy wydajności poniżej 10%. Otrzymane kopolimery były oczyszczane za pomocą dializy.

Skład kopolimerów określano analitycznie z zawartością bromu.

Do wyznaczania reaktywności względnej kwasu metakrylowego r_1 i bromku winylu r_2 użyto trzech metod: 1) metodę dobierania krzywej, 2) metodę przecięć Mayo i Lewisa, 3) metodę Finemana i Rossa. Dwie pierwsze metody dały w granicach błędów doświadczalnych zgodnie wartości na r_1 i r_2 .

444

Przedyskutowano błąd doświadczalny w obu tych metodach. Wydaje się, że metoda Finemana i Rossa nie może być stosowana dla $r_2 = 0$, a r_1 znacznie większego od 1 (około 100), jak to ma miejsce w omawianym przypadku.

TO-47

Badania nad polską żywicą świerkową

Studies on the Polish Spruce Resin

A. MATAWOWSKI, A. UZAREWICZ, W. ZACHAREWICZ
Katedra Chemii Ogólnej Uniwersytetu im. M. Kopernika, Toruń

Badano żywicę z drzew świerka *Picea Excelsa L.*, rosnącego na terenie nadleśnictwa Leśno Toruńskiego Okręgu Lasów Państw.

Po przeprowadzeniu oznaczeń wstępnych, żywicę poddano: a) destylacji z parą wodną, b) ekstrakcji acetonem.

W wyniku destylacji z parą wodną otrzymano:

- 1) ca 75% kalafonii,
- 2) 14% bezbarwnej płynnej frakcji lewoskrętnej, o stałych fizycznych: $\alpha = -12,75$; $d_4^{20} = 0,8630$; $n_D^{20} = 1,4773$.
- 3) 4% frakcji prawoskrętnej, o barwie pomarańczowej i stałych: $\alpha = +10,2$; $d_4^{20} = 0,9247$; $n_D^{20} = 1,5019$.
- 4) 7% wodę i zanieczyszczenia mechaniczne.

Lewoskrętną frakcję terpentyny świerkowej poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem na kolumnie z wypełnieniem. W wyniku analizy fizykochemicznej zidentyfikowano następujące składniki: 1- α -pinen, 1- β -pinen, Δ -3 karenen, limonen i dwupenten. Terpentyna świerkowa uzyskana drogą ekstrakcji żywicy acetonem miała własności fizyczne bardzo podobne do własności terpentyny otrzymanej przez destylację z parą wodną.

Badania nad tym gatunkiem terpentyny świerkowej i kwasami są w toku.

TO-48

Badania nad uszlachetnianiem niektórych surowców alifatycznych

Studies on the Transformation of Some Aliphatic Raw Products

T. MAZONSKI

Pracownia Syntez Organicznych Instytutu Syntezy Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej Politechniki, Gliwice

1. Piroliza gazu naturalnego i alkanowych składników gazu syntetycznego. Przeprowadzono badania nad rozkładem termicznym mieszanin propanowo-butanowych: gazu naturalnego i alkanowych składników gazu syntetycznego w kierunku etylenu i propylenu. Opracowano optymalne warunki otrzymywania etylenu i propylenu. Zbadano wpływ temperatury.

czasu zetknięcia materiału reaktora i innych parametrów na przebieg procesu. Przeprowadzono badania nad pirolizą gazolu z recyrkulacją.

2. Alkilowanie benzenu olefinami z gazoli: syntetycznego i naturalnego. Badano reakcję benzenu z olefinami z gazolu w obecności chlorku glinowego i jego kompleksów. Przeprowadzono próby alkilowania metodą periodyczną i ciągłą. Badano proces przealkilowania polialkilobenzenów do monoalkilobenzenów w obecności nadmiaru benzenu.

3. Alfa-metylostyren na drodze odwodornienia kumenu. Badano katalityczne odwodornienie izopropylobenzenu do alfa-metylostyrenu. Zbadano kilka katalizatorów i opracowano szczegóły technologiczne procesu.

4. Chlorowanie wyższych alkanów. Chlorowano dekan, dodekan, cetan i oleje dieslowe z syntezy Fischera-Tropscha. Badano wpływ warunków chlorowania na wydajność monochloropochodnych. Porównano procesy periodyczny i ciągły.

5. Alkilowanie benzenu wyższymi chloroalkanami. Badano wpływ poszczególnych parametrów na przebieg i wydajność syntezy decylobenzenu, dodecylobenzenu, cetylobenzenu i in. W charakterze katalizatora używano chlorku glinowego oraz aktywowanego glinu metalicznego.

Otrzymano aktywny katalizator kompleksowy dający możliwość wielokrotnej recyrkulacji.

Z otrzymanych produktów alkilowania otrzymano alkilobenzenosulfoniany, zbadano ich własności techniczne.

TO-49

Metoda ciągła uwodorniania glikozy do sorbitu

Continuous Method of Sorbitol Preparation by Hydrogenerator of Glucose

A. NOWOJSKI.

Katedra Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Akademii Medycznej, Wrocław

Opracowano ciągłą metodę produkcji sorbitu drogą uwodornienia glikozy. Opracowano metody sporządzania aktywnych katalizatorów niklowych i zbadano różne formy katalizatorów: tabletkowane, osadzone na nośnikach, sproszkowane, pod kątem ich przydatności do metody ciągłej. Uwodornienie prowadzono: 1) w zawiesinie oraz 2) wobec stałego katalizatora przy ciągłym przepływie roztworu. Jako najwygodniejszy i najbardziej odpowiadający wymogom, w metodzie 1) okazał się katalizator Ni osadzony na Al_2O_3 , zawieszony w roztworze glikozy.

Ustalono wszystkie potrzebne parametry procesu uwodornienia. Opracowano metodę oczyszczania produktu za pomocą wymiennicy jonowych oraz wygodne przemysłowe metody wyznaczania aktywności katalizatora.

Badania przeprowadzono na aparaturze ciśnieniowej, wielokolaboratoryjnej i działaniu ciągłym, o pojemności reaktora rurowego ok. 1000 ml. Na podstawie wyników uzyskanych w aparaturze doświadczalnej wykonano obliczenia zasadniczych wymiarów i parametrów aparatury przemysłowej.

TO-50

Otrzymywanie koncentratów tokoferoli z odpadków po odwodnieniu oleju rzepakowego i sojowego

Preparation of Tocopherol Concentrates from the Scraps Left after Deodorization of Rapeseed and Soya Bean Oils

H. NIEWIADOMSKI, B. DROZDOWSKI

Katedra Technologii Tłuszczów Politechniki, Gdańsk

Wobec braku właściwej metody oznaczania tokoferoli w odpadkach po odwodnieniu opracowano zmodyfikowany sposób ich oznaczania po usunięciu substancji przeszkadzających. Następnie ustalono doświadczalnie ogólne straty tokoferoli w czasie pełnej rafinacji oleju rzepakowego i sojowego, przy czym stwierdzono, że surowcem najbogatszym w tokoferole są odpadki po odwodnieniu. Zbadano skład tych odpadków i stwierdzono, że głównym nośnikiem przykrych zapachów są aldehydy, ketony oraz węglowodory.

Dla uzyskania koncentratów stosowano następujące metody: zmydlanie, ekstrakcję płyn — płynem, chromatografię oraz destylację molekularną. Oczyszczanie koncentratów, szczególnie pochodzących ze zmydlenia i ekstrakcji, prowadzono przy użyciu wodosiarczynu sodu, destylacji z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem, krystalizacji w niskich temperaturach oraz chromatografii i destylacji molekularnej. Proces starano się prowadzić w ten sposób, by oprócz tokoferoli uzyskiwać aldehydy, ketony oraz sterole, które to substancje mogłyby być wyzyskane jako surowce do różnych syntez.

TO-51

Synteza kationitu fenolosulfonowego

The Synthesis of Phenolsulphonic Cationite

F. POLAK, E. BORTEL

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zbadano zależność własności kationitu fenolosulfonowego kondensowanego w środowisku kwaśnym od parametrów syntezy.

W syntezie powyższej, mimo że wychodzi się z dwuaktywnych związków, powstaje usieciowana żywica. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że przyczyną tego jest częściowe odszczepienie grup sulfonowych kwasu *p*-fenolosulfonowego powodowane działaniem aldehydu mrówkowego.

Ze wzrostem stosunku $\text{CH}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ maleje zdolność wymienna. (ZSO_3H od 3,43 — 1,25 mval/g).

Zmieniając stosunek $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{SO}_4$ przy stałym $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_2\text{O}$ stwierdzono również pewną zmianę ZSO_3H (2,50—3,03 mval/g).

Oznaczono krzywe miareczkowania, współczynniki pęcznienia, zawartości siarki i wydajności. Podano prawdopodobny mechanizm odszczepiania grup sulfonowych.

TO-52

Ekstrakcja gliceryny alkoholem izobutylovym

Glycerol Extraction by Isobuthyl Alcohol

F. POLAK, J. EJSYMONT

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wyznaczono diagram ekstrakcyjny dla układu gliceryna—woda—alkohol izobutylovym. Z diagramu wynika, że alkohol izobutylovym wykazuje ujemną selektywność dla gliceryny. Doświadczenia wykazały, że siarczyn sodowy nie rozpuszcza się w alkoholu izobutylovym. Z dalszych prób wynika, że barwniki i substancja sucha melasu są ekstrahowane przez alkohol ok. 10 razy słabiej niż gliceryna, związki mineralne melasu w ogóle nie są ekstrahowane przez alkohol.

Ze względu na te własności alkoholu izobutylovym można go użyć do ekstrakcji gliceryny, bo pozwala on na oddzielenie jej od szeregu zanieczyszczeń.

TO-53

Ekstrakcja gliceryny w formie cyklicznego acetalu

The Extraction of Glycerol in the Form of Cyclic Acetal

F. POLAK, J. EJSYMONT

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Do wodnych roztworów gliceryny dodawano aldehyd octowy, a utworzony acetal ekstrahowano różnymi rozpuszczalnikami organicznymi. Po przeprowadzeniu ekstrakcji alkoholem izobutylovym ok. 18% roztworu gliceryny z dodatkiem 8% aldehydu octowego stwierdzono, że ilość wyekstrahowanej gliceryny wynosiła 43,5%. W porównywalnych warunkach bez dodatku aldehydu octowego ilość wyekstrahowanej gliceryny wynosiła 6%. Równocześnie przeprowadzono pomiary nad ekstrakcją acetalu gliceryny octanem etylu i benzenem stwierdzając, że oba rozpuszczalniki ekstrahują acetal. Dodatek aldehydu octowego zwiększa ilość i rodzaj rozpuszczalników służących do ekstrakcji gliceryny.

TO-54

Synteza anionitu melamino-guanidyno-formaldehadowego

The Synthesis of Melamine-Guanidine-Formaldehyde Anionite

F. POLAK, B. KUBIAK-BEM

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Zbadano wpływ temperatury suszenia żelu na własności anionitu.

Stwierdzono obniżenie zdolności wymiennej anionitu w miarę podwyższania temperatury suszenia od około 5,1 mval/g (temperatura pokojowa) do 3,2 mval/g (130°C).

448

Badania zdolności wymiennej wykazały obecność grup silnie zasadowych (0,6 mval/g).

TO-55

Fermentacja siarczynowa. Wpływ stężenia cukru

Sulphite Fermentation. The Influence of Sugar Concentration

F. POLAK, J. A. PUŁCZYŃSKI

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Przeprowadzono dwie serie fermentacji. W pierwszej serii stężenie siarczynu wynosiło 4g/100 ml, w drugiej serii 8g/100 ml. W obu seriach zmieniano stężenie cukru od 1 do 8g/100 ml. Glicerynę przy końcu fermentacji oznaczano metodą siarczynową i nadjodanową. Znalezione ilości gliceryny w stosunku do cukru wahały się w granicach od 24 do 32%.

Mimo zastosowania dużego nadmiaru siarczynu w stosunku do cukru nie udało się cukru rozłożyć prawie całkowicie według drugiego rodzaju fermentacji. W czasie fermentacji obok czynnika chemicznego mającego wpływ na reakcję między aldehydem octowym a siarczynem odgrywają poważną rolę inne czynniki.

TO-56

Ekstrakcja gliceryny: anilina

Glycerol Exstraction by Aniline

F. POLAK, L. WILKOSZ

Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

Wyznaczono diagram ekstrakcyjny dla układu gliceryna—woda—anilina. Stwierdzono, że anilina ekstrahuje selektywnie glicerynę. Dalej stwierdzono, że z roztworu wodnego anilina nie ekstrahuje siarczynu sodowego, w nieznacznym stopniu barwniki oraz niecukry melasu. Chociaż selektywność aniliny w stosunku do gliceryny jest nieznaczna, to jednak za pomocą aniliny można oddzielić glicerynę od siarczynu sodowego, barwików i niecukrów melasu i w ten sposób zmniejszyć straty przy jej wyosabnianiu.

TO-57

Hydrorafinacja benzyn wytlewnych

Hydrotreating of Petrols from Low-Temperature Process

B. RADOMYSKI, Z. TOMASIK

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki, Wrocław

Przeprowadzono badania nad technologią procesu hydrorafinacji benzyn wytlewnych z węgla kamiennego łącznie z opracowaniem katalizatora.

Rafinowano benzyny wytlewne o różnych granicach wrzenia. Benzyny te przed hydrorafinacją ze względów ekonomicznych odfenolowywano.

Hydrorafinację prowadzono na wykonanych we własnym zakresie urządzeniach o działaniu periodycznym i ciągłym.

Przebadano szereg katalizatorów zarówno otrzymanych z N.R.D. z Leuna, jak i wykonanych według własnych receptur. Były to katalizatory wolframowe i wolframowo-niklowe bez nośnika, osadzone na tlenku glinu lub ziemi aktywnej, oraz molibdenowe, molibdenowo-kobaltowe, molibdenowo-kobaltowo-fosforowe osadzone na różnie spreparowanych tlenkach glinu.

W toku pracy zbadano wpływ temperatury od 320 do 450°C, ciśnienia 20—80 Atm, ilości podawanego surowca od 0,5 do 7 objętości cieczy w ciągu godziny na jednostkę objętości zajmowanej przez katalizator i ilości wodoru 200 do 2000 Nm³ benzyny na usunięcie siarki i żywic.

Na podstawie doświadczeń udało się otrzymać katalizatory, na których w stosowanych warunkach uzyskuje się odsiarczenie do 95% i zawartość żywic obecnych i potencjalnych spada poniżej 10 mg/100 ml. Jednocześnie uwodornienie związków aromatycznych zachodzi tylko w 10% ich całkowitej zawartości, a monoolefiny nasycają się w 60—85%.

TO-58

Mechanizm reakcji nitrowania związków aromatycznych za pomocą nitrogliceryny

Mechanism of Aromatic Compounds Nitration by the Action of Nitro-Glycerine

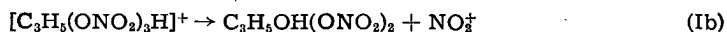
S. ROPUSZYŃSKI

Katedra Technologii Związków Azotowych II. Politechniki, Wrocław

Na podstawie doświadczeń otrzymanych wyników oraz danych literaturowych podano mechanizm reakcji nitrowania benzenu za pomocą nitrogliceryny w obecności kwasu siarkowego. W pierwszym etapie reakcji tworzy się kation wodorotrójazotanu gliceryny:

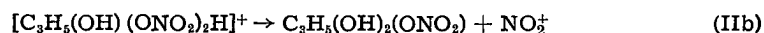


Kation ten w środowisku reakcyjnym rozpada się na jon nitroniowy i dwuazotan gliceryny:



Kation nitroniowy reaguje następnie z benzenem według ogólnie już znanego schematu.

W zależności od ilości użytego kwasu siarkowego dwuazotan przechodzi w monoazotan gliceryny również z wydzielaniem jonu nitroniowego:

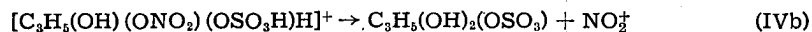
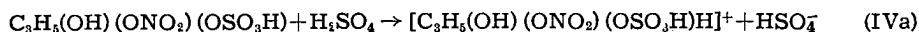


bądź pozostaje w stanie nie zmienionym.

Powstały monoazotan gliceryny reaguje następnie z kwasem siarkowym, dając monoazotan kwasu glicerynosilarkowego:



Określając stosunek molowy kwasu do nitrogliceryny przez „x” przy $x = 0,5$ proces nitrowania praktycznie kończy się na reakcji (III). Przy $x = 1$ częściowo proces denitracji przebiega dalej, z powstaniem kwasu glicerynosiarkowego:



Przy $x = 2$, reakcja przebiega całkowicie zgodnie z równaniami (IV).

TO-59

Krakovanie olejów w doświadczalnym generatorze z przesuwającym się stałym nośnikiem ciepła

Oils Cracking in Experimental Generator with Moving Solid Heat Carrier

J. RUDZIŃSKA, J. TROMSZCZYŃSKI, J. PLESKACZ, J. NACZYŃSKI

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zakład Gazownictwa, Warszawa

Prowadzono prace nad krakowaniem olejów w półtechnicznym generatorze z przesuwającym się stałym nośnikiem ciepła, celem otrzymywania węglowodorów nienasyconych.

Zasada działania generatora polega na wtryskiwaniu olejów w przeciwnym kierunku do przesuwającego się złoża gruboziarnistego (ϕ 10 mm) nośnika ciepła, nagrzanego uprzednio w odrębnej komorze. Powierzchnia ogrzewania wynosiła do $360 \text{ m}^2/\text{m}^3$ przestrzeni reakcyjnej. Obciążenie cieplne w reaktorze wynosiło średnio $803\,000 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Przerabiano 10 l olejów/h. Proces prowadzono w granicach temperatur $660\text{--}760^\circ\text{C}$. Średnie zawartości etylenu i propylenu w otrzymanym gazie dla poszczególnych przerabianych olejów wynosiły:

Surowiec	Średnia zawartość w gazie w %	
	C_2H_4	C_3H_6
olej napędowy	20,5	6,0
kogazyna	24,4	9,6
olej wylewny odfenolowany	19,5	6,0
olej wylewny surowy	11,5	5,0

Dalsze badania idą w kierunku poprawy wydajności procesu.

TO-60

Bezciśnieniowa cyklizacja frakcji syntynowej C_7

Cyclization of Synthrin Fraction C_7 under Normal Pressure

M. RUTKOWSKI, Z. TOMASIK

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki, Wrocław

Cel pracy stanowiła dehydrocyklizacja pochodzących z syntyny alkanów i alkenów o siedmiu atomach węgla w cząsteczce. Cyklizacji poddawano frakcję wrzącą od $75\text{--}105^\circ\text{C}$ stosując rozmaite katalizatory, różne szybkości przestrzenne i temperatury.

Reakcję cyklizacji przeprowadzano na katalizatorach chromowych i molibdenowych, które osadzano na silikażelu, węgla aktywnym, ziemi aktywnej oraz aktywnych tlenkach glinu. Poza tym w reakcjach wypróbowano kontakty 5780 oraz 6448 stosowane do reformingu. Stwierdzono, że wzrost temperatury sprzyja aromatyzacji, przy jednoczesnym podwyższeniu się ilości produktów gazowych. Wzrost szybkości przestrzennej obniża stopień konwersji surowca.

TO-61

Analiza fizykochemiczna frakcji syntinowej C₇

Physico-Chemical Analysis of Synthin Fraction C₇

M. RUTKOWSKI, Z. TOMASIK

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki, Wrocław

Celem pracy było bliższe wniknięcie w skład chemiczny frakcji syntinowej C₇. Frakcję heptanową, którą poddano analizie, otrzymano przez rozdestylowanie benzynowej frakcji syntinowej przy użyciu deflegmatora Vigreux. Otrzymaną frakcję heptanową poddano z kolei dokładnemu rozfrakcjonowaniu precyzyjnemu w wieży frakcjonującej typu Stedmana.

We wszystkich otrzymanych 10 ml. frakcjach oznaczano ciężar właściwy, współczynnik załamania światła sodowego, napięcie powierzchniowe oraz liczbę jodową. Na podstawie uzyskanych wyników wyliczono następująco udział wszystkich węglowodorów występujących we frakcji syntinowej C₇:

<i>n</i> -heptan	64,80% wag.
2-metyloheksan	
3-metyloheksan	8,80% wag.
1-hepten	
3-hepten	9,15% wag.
2-hepten	
2,4-dwumetylo-1-penten	10,05% wag.
2,4-dwumetylo-2-penten	3,38% wag.
2-metylo-2-heksen	
5-metylo-2-heksen	3,82% wag.
<hr/>	
	100,00% wag.

TO-62

Hydrokraking produktów smołowych

Hydrocracking of Tar-Products

M. RUTKOWSKI, Z. TOMASIK

Polska Akademia Nauk, Zakład Syntezy Organicznej, Pracownia Nr 11, Wrocław

Proces hydrokrakingu produktów smołowych przeprowadzano w fazie ciekłej w jednym stopniu w obecności katalizatora zawieszonego przy stosunkowo niewielkich ilościach wodoru. Próby prowadzono w autoklawie obrotowym o pojemności 4,0 l okresowo.

452

Surowcem do prób był produkt wylewny (40% wag. pozostałości powyżej 325°C) oraz ciężki olej wylewny (80% wag. pozostałości) uzyskany przy wylewaniu węgla kamiennego.

Jako katalizatora używano kontaktu żelazowego osadzonego na koksie z generatora Winklera. Poza tym wypróbowano katalityczne działanie ziemi krajowego pochodzenia. Doświadczenia przeprowadzono w temperaturach od 420—490°C pod ciśnieniem roboczym 70—220 atm. z różnymi stosunkami wodoru do surowca, w obecności rozpuszczalników, takich jak: tetralina, benzyna naturalna, benzyna wylewna, cykloheksan, benzol oraz lekkie produkty powrotne, uzyskane z hydrokrakingu surowca wyjściowego. Otrzymane wyniki porównywano z wynikami uzyskanymi w próbach bez rozpuszczalników.

Jako produkty reakcji otrzymywano: benzynę, oleje napędowe, olej ciężki, gazy oraz niewielkie ilości koksu.

Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury do pewnej wartości optymalnej wzrasta konwersja surowca, w rezultacie której uzyskuje się większą zawartość produktów lekkich przy jednoczesnym wzroście koksu.

Wzrost ciśnienia powoduje obniżenie się ilości koksu przy jednoczesnym wzroście ilości wytworzonej benzyny i nafty.

Stosowanie rozpuszczalników rozcieńczających wyjściowy surowiec nie obniża w produktach reakcji zawartości koksu i asfaltów ani też nie powoduje wzrostu konwersji w kierunku wytwarzania większej ilości benzyny i nafty.

Przy hydrokrakingu oleju ciężkiego wyraźnie uwidacznia się wpływ stosowanego katalizatora żelazowego. Zwiększenie ilości katalizatora sprzyja zahamowaniu wydzielania się koksu nie powodując wyraźniejszych zmian w pozostałych produktach reakcji.

TO-63

Destruktywna hydrogenizacja pozostałości ropnej

Destructive Hydrogenation of Petroleum Residue

M. RUTKOWSKI, Z. TOMASIK

Polska Akademia Nauk, Zakład Syntezy Organicznej, Pracownia Nr 11, Wrocław

Destruktywną hydrogenizację pozostałości ropnej przeprowadzono pod ciśnieniem wodoru w obecności katalizatorów zawieszonych i stacjonarnych. Doświadczenia wykonywano w aparaturze działającej w sposób ciągły i w autoklawie pracującym okresowo.

Przebadano katalizatory żelazawe, glinokrzemowe naturalne i syntetyczne oraz wolframowe (Nr 5058 i 6434). W doświadczeniach zmieniano między innymi ciśnienie, temperaturę, czas i stosunek wodoru do ciekłego surowca oraz prześledzono wpływ różnych rozpuszczalników, takich jak średni olej wylewny, tetralina, nafta oraz benzyna syntetyczna uzyskana z hydrogenizacji pozostałości ropnej.

W wyniku reakcji otrzymywano produkty zawierające płynne paliwa silnikowe (benzynę, naftę, oleje napędowe) oraz pewne ilości pozostałości pohydrogenacyjnej i niewielkie ilości gazu i koksu. Tak np. używając jako surowca 30%-owej pozostałości ropnej tujmazińskiej (o ciężarze właściwym 0,983 g/cm³, której 25% wag.

destylowało do 540°C) na katalizatorze żelazowym, zawieszonym, uzyskano w procesie ciągłym w t-rze 490°C w 100 atm. szybkości przestrzennej 0,42 kg/1·h i 2 Nm³H₂/kg surowca, produkt, zawierający 65% wag. frakcji wrzącej do 540°C, 6% wag. koksu oraz 12% wag. produktów gazowych. Ilość katalizatora użytego do reakcji wynosiła 3% wag. Pozostałość ropną rozcieńczano frakcją nafty (200—250°C) w stosunku 2:1. Z tego samego surowca (rozcieńczonego naftą) na katalizatorze wolframowym stacjonarnym w t-rze 455°C pod ciśnieniem 70 atm i szybkości przestrzennej 1 kg/1·h w atmosferze wodoru (2,5 Nm³/kg surowca) uzyskano 82% wag. produktu wrzącego do 540°C, 15% wag. koksu oraz 8% wag. produktów gazowych.

W próbach ciągłych prowadzonych zarówno na katalizatorze stacjonarnym jak i zawieszonym stwierdzono dodatni wpływ czynników rozcieńczających dodawanych do pozostałości ropnej. W przypadku rozcieńczenia surowca zdolność koksowania znacznie spadła.

W próbach okresowych między innymi przebadano wpływ ilości dodawanego do surowca katalizatora żelazowego. Stwierdzono, że podwyższenie ilości katalizatora prowadzi do znacznego obniżania wydzielającego się koksu. W danym przypadku optymalna ilość katalizatora dodawanego do surowca w procesie okresowym wynosiła 10% wag.

TO-64

Badania nad otrzymywaniem i zastosowaniem preparatów proteolitycznych z pleśni

Studies on the Preparation and Application of Proteolytic Substances from Mould

W. RZĘDOWSKI

Instytut Przemysłu Fermentacyjnego, Warszawa

Przeprowadzono badania nad otrzymywaniem preparatów proteolitycznych z pleśni. Zbadano szereg pleśni na ich aktywność proteolityczną i wytypowano najaktywniejszy szczep *As. parasiticus*.

Ustalono optymalne warunki hodowli pleśni. Następnie zbadano metody oczyszczenia preparatów, przy czym stwierdzono, że najlepsze rezultaty osiąga się przez wytrącanie alkoholem, suszenie w próżni bądź liofilizację wyciągów enzymatycznych.

Otrzymane preparaty badano na ich własności proteolityczne i możliwości zastosowania w przemyśle. Stwierdzono przydatność tych preparatów do stabilizacji trwałych piw, klarowania miodów pitnych oraz do usuwania emulsji przy regeneracji błon filmowych.

454

TO-65

Porównanie dwu metod odbiałczania serwatki przy produkcji laktozy

The Comparison of the Two Whey Deproteinization Methods by Lactose Production

L. SCHMIDT, Z. MORGULEC

Instytut Przemysłu Mleczarskiego, Warszawa

Przeprowadzono porównanie ilości białka pozostającego w serwatce odbiałczanej wodorotlenkiem wapniowym albo węglanem sodowym. Do określenia ilości białka zastosowano metodę Kjeldahla i elektroforezę bibułową. Na podstawie tych oznaczeń stwierdzono większą skuteczność odbiałczania serwatki przy produkcji laktozy za pomocą wodorotlenku wapniowego.

TO-66

Wpływ głównego składnika krystalizacji na rozpuszczalność naftalenu w olejach ze smoły węglowej wysokotemperaturowej

The Influence of Fundamental Crystallization Component on the Solubility of Naphtalene in Oils from High-Temperature Coal Tar

R. SZCZEPANIK, I. CZARNOTA

Zbadano rozpuszczalność naftalenu we wszystkich typowych olejach ze smoły koksoowniczej. Oznaczono przebieg krzywych temperatur zaniku kryształów roztworów naftalenu w poszczególnych olejach jako rozpuszczalnikach w zależności od ich temperatury zaniku kryształów oraz od rodzaju kryształów, które wypadają jako pierwsze podczas wymrażania rozpuszczalników. Porównano przebieg krzywych rozpuszczalności naftalenu uzyskanych doświadczalnie z przebiegiem krzywych idealnych wg równania Schrödera-Le Chatelier i stwierdzono występowanie dużych odchyłeń między nimi.

Wykazano, zgodnie z przewidywaniami, że wzrost stężenia naftalenu w roztworze w każdym oleju, jako rozpuszczalniku, niezależnie od tego, czy podczas jego wymrażania wypadają kryształy jedno- czy wieloskładnikowe, prowadzi do osiągnięcia takiej wartości, powyżej której naftalen staje się głównym składnikiem krystalizacji.

Stwierdzono, że zarówno przebieg krzywych temperatur zaniku kryształów roztworów naftalenu jak i przebieg samych krzywych rozpuszczalności tego składnika w olejach rzeczywistych ze smoły zależy w charakterystyczny sposób od rodzaju kryształów, które wypadają jako pierwsze podczas wymrażania olejów, użytych jako rozpuszczalniki, oraz od temperatury zaniku kryształów tych olejów.

TO-67

Układ cieplny i materiałowy procesu rozdziału w kolumnie
frakcjonującej urządzenia do ciągłej destylacji smoły

Heat and Material Balance of Separation Process Carrying in Arrangement
for Continuous Distillation of Tar

J. SZUBA

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

W oparciu o doświadczenia przeprowadzone w warunkach ruchowych wykonano szczegółowy bilans cieplny i materiałowy kolumny frakcjonującej o ciągłym, bocznym odbiorze produktów, systemu Proabd. Na podstawie otrzymanych danych omówiono przemiany procesu rozdziału par dla pracy w warunkach adiabatycznych, jak i przy uwzględnieniu strat ciepła do otoczenia. Rozpatrzono przypadki wpływu zmiany ilości odbioru dwóch podstawowych olejów, karbolowego i naftalenowego, na układ ich przemian cieplnych i ilościowych w kolumnie. Omówiono rozmieszczenie refleksów wewnętrznych w kolumnie dla różnych ilości oleju naftalenowego i karbolowego. Określono zależność pomiędzy ilością odprowadzanego oleju karbolowego a ilością wewnętrznego oleju karbolowego w przypadku utrzymywania równowagi rozdziału olejem niżej odprowadzanym oraz zależność pomiędzy ilością odprowadzanego oleju naftalenowego a ilością wewnętrznego oleju karbolowego.

Stwierdzono, że chcąc zwiększyć odbiór jakiegoś oleju w kolumnie, zachowując możliwie korzystne warunki rozdziału, należy dokonywać tego głównie kosztem oleju wyżej odprowadzanego.

TO-68

Rozdział podstawowych składników krystalicznych
wysokotemperaturowej smoły węglowej w kolumnie
frakcjonującej urządzenia do ciągłej destylacji

Separation of Fundamental Crystalline Components of High-Temperature
Coal-Tar in Fractionating Column of Arrangement for Continuous Distillation

J. SZUBA

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

W kolumnie frakcjonującej o ciągłym, bocznym odbiorze produktów składniki krystaliczne smoły rozmieszczają się w fazie ciekłej w pewien charakterystyczny sposób. W kolumnie bowiem, w której odprowadza się wszystkie podstawowe oleje smołowe, tworzą się zazwyczaj dwa maksima zawartości składników krystalicznych, przypadające na półkach odbioru oleju naftalenowego i antracenowego. Minimum natomiast zawartości tych składników przypada na półkach odbioru oleju karbolowego i płuczkowego. Na rozmieszczenie składników krystalicznych, na wielkość maksimum czy minimum ich zawartości w fazie

ciekłej oraz ich uzysk mają wpływ zarówno, miejsce, jak i ilość odbioru odpowiadających im olejów.

TO-69

**Wpływ odbioru oleju karbolowego na proces rozdziału fenoli
i ich składników w kolumnie frakcjonującej urządzenia
do ciągłej destylacji smoły**

**Influence of Receipt Carbolic Oil on Separation Process of Phenols
and Their Components in Fractionating Column of Arrangement
for Continous Distillation of Tar**

J. SZUBA

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

W celu ustalenia właściwych warunków odbioru oleju karbolowego z kolumny frakcjonującej, o ciągłym, bocznym odprowadzaniu produktów podjęto zadanie określenia wpływu ilości odbieranego oleju na jego skład, wydajność wydzielanych wraz z nim fenoli i krezoli oraz rozmieszczenie tych składników w fazie ciekłej kolumny. Stwierdzono, że dla określonych warunków rozdziału w kolumnie istnieje pewne optimum wydzielania fenoli wraz z olejem karbolowym. Osiąga się je zazwyczaj przy 3% odbioru oleju karbolowego. Krezole mogą być tylko częściowo wydzielone z tym olejem. Reszta ich pozostaje głównie w oleju naftalenowym. W miarę wzrostu odbioru oleju karbolowego zmienia się również wzajemny stosunek fenoli do krezoli wraz z nim wydzielanych. Fenole jak również ich składniki, to jest fenol i krezole, rozmieszczają się w pewien charakterystyczny sposób w fazie ciekłej kolumny, głównie w zależności od miejsca jak i ilości odbioru oleju karbolowego.

TO-70

**Badania nad rozdziałem niektórych wielopierścieniowych
węglowodorów aromatycznych podczas rektyfikacji wysokowrzących
frakcji smoły koksowniczej**

Studies on the Separation of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Rectification of High-Boiling Fractions of High-Temperature Tar

R. ŚWIERCZEK

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

W pracach nad wydzieleniem niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z wysokowrzących frakcji smoły koksowniczej przeprowadzono pewne badania nad rektyfikacją. W tym celu zaprojektowano i wykonano sprawne urządzenie rektyfikacyjne. Wykorzystano je następnie do otrzymania odpowied-

nich frakcji smołowych, będących właściwym surowcem do dalszego ich przerobu w kierunku otrzymania fluorantenu, pirenu i chryzenu. Zaprojektowane w skali ćwierćtechnicznej (ok. 40 kg wsadu) urządzenie pozwala na periodyczną rektyfikację olejów o górnym zasięgu destylacji normalnej wynoszącym około 450°C przy dowolnym, w granicach 5—200 mm Hg, ciśnieniu. Rozwiązanie konstrukcyjne urządzenia zapewnia wysoką pewność ruchu.

Analiza uzyskanych frakcji oraz zbadanie ich własności przerobowych pozwoliły na wyciągnięcie odpowiednich wniosków ustalających właściwe parametry prowadzenia procesu rektyfikacji. Ponieważ wydzielanie fluorantenu, pirenu i chryzenu przeprowadza się, w myśl przyjętego schematu przerobowego, na drodze frakcjonowanej krystalizacji rozpuszczalnikowej, ważne jest zapewnienie odpowiedniego składu przerabianych frakcji nie tylko ze względu na maksymalną zawartość wydzielanego składnika. Stwierdzono, że frakcje, w których wydzielany składnik jest jednocześnie składnikiem najwyżej wrzącym, posiadają dobre własności przerobowe. Wycinane frakcje główne powinny odznaczać się więc asymetrią dolną.

TO-71

Badania nad rozpuszczalnością fluorantenu i pirenu w niektórych substancjach organicznych

Studies on the Solubility of Fluoranthene and Pyrene in Some Organic Solvents

R. ŚWIERCZEK

Katedra Chemicznej Technologii Węgla Politechniki, Gliwice

Rektyfikacja wysokowrzących frakcji smoły koksowniczej prowadzi jedynie do wzbogacenia odpowiednich frakcji wycinkowych w pożądany składnik. Stwierdzono, że można z dużym prawdopodobieństwem potraktować fazę stałą odpowiednio wyciętych frakcji jako układ przede wszystkim fluorantenu i pirenu. Wydzielanie tych związków przeprowadza się na drodze frakcjonowanej krystalizacji z rozpuszczalników. Dla poznania całości zagadnienia istotne było między innymi zbadanie równowag fazowych: czysty składnik — roztwór oraz mieszanina dwuskładnikowa — roztwór. Dlatego też wyznaczono rozpuszczalności fluorantenu i pirenu w różnych cieczach organicznych. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano lepszą od pirenu rozpuszczalność fluorantenu oraz wzrost rozpuszczalności molowej fluorantenu i pirenu w szeregu homologicznym benzen, toluen, ksylen. Obliczono współczynniki równania rozpuszczalności idealnej i wskazano na ich zmienność wraz z temperaturą.

Wyznaczono ponadto temperatury zaniku fazy stałej w układzie trójskładnikowym fluoranten—toluol. Na podstawie przebiegu izoterm wywnioskowano, że krystaliczna mieszanina fluorantenu i pirenu tworzy w niskich temperaturach układ dwufazowy. Przy zastosowaniu ekstrapolacji wyznaczono skład eutoniczny układu fluoranten—piren—toluol. Podano duże znaczenie znajomości tej wartości dla prawidłowego prowadzenia rozpuszczalnikowej krystalizacji frakcjonowanej układów dwuskładnikowych.

Przedstawiono przykładowy sposób obliczania teoretycznej ilości rozpuszczalnika, wystarczającej do izotermicznego rozpuszczenia całkowitej ilości skład-

nika towarzyszącego składnikowi podstawowemu. Przeprowadzono rozważania teoretyczne, z których wynika możliwość otrzymania na drodze jednokrotnej krystalizacji z obliczonej ilości rozpuszczalnika składnika podstawowego o dużej czystości technicznej. Wskazano na konieczność przeprowadzenia analiz surowców przeznaczonych do krystalizacji celem możliwości ustalenia właściwych ilości rozpuszczalnika.

TO-72

Usuwanie kwaśnych składników z ropy i z frakcji ropnych

Removing of Acid Components from Petroleum and from Petroleum Fractions

P. TOMASIK, Z. TOMASIK

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych Politechniki, Wrocław

Praca niniejsza stanowi fragment badań nad krajowymi ziemiemi aktywnymi.

Przeprowadzając próby usuwania substancji kwaśnych z poszczególnych frakcji ropnych stwierdzono, że krystaliczna soda kalcynowana, bezwodna, działa powierzchniowo. Główna jej masa nie wchodzi w reakcję.

Znacznie lepsze efekty uzyskano zwiększając powierzchnię styku sody z produktami odkwaszanymi przez osadzanie sody na ziemiach o silnie rozwiniętej powierzchni wewnętrznej i stosując taką „ziemię sodowaną” stwierdzono między innymi, że liczba kwasowa zarówno olejów lekkich jak i olejów średnich i ciężkich daje się sprowadzić do zera.

Usuwanie reszkowych liczb kwasowych zbadano stosując rozmaite ziemie, brane w różnych ilościach i przy zmiennych ilościach osadzonej sody, zmiennym czasie kontaktowania i różnych temperaturach.

Opisana metoda posiada jednocześnie tę zaletę, że powstające mydła są adsorbowane na powierzchni ziemi rafinującej.

TO-73

Katalityczne reformowanie benzyn

Catalytic Reforming of Petrols

Z. TOMASIK, J. WRZYSZCZ

Polska Akademia Nauk, Zakład Syntezy Organicznej, Pracownia Nr 11, Wrocław

Wstępne badania nad reformowaniem benzyn przeprowadzono w laboratoryjnym urządzeniu o wydajności 12 l na dobę. Szczególną uwagę skierowano na preparatykę aktywnych katalizatorów. Wykonano szereg katalizatorów zawierających 0,5% platyny osadzonej na aktywnym tlenku glinu. Stwierdzono, że katalizatory, których tlenki glinu otrzymano z technicznego siarczanu glinu, pozwalały na uzyskanie wyników odpowiadających otrzymywanym w przemy-

słowym platformowaniu. Katalizatory otrzymywane przez hydrolizę alkoholów glinu dały wyniki znacznie lepsze. Dehydroaromatyzacja parafin przekraczała 30%.

Ponadto stwierdzono, że najaktywniejsze katalizatory otrzymuje się wprowadzając platynę w postaci koloidalnego siarczku do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinu.

Katalizatory otrzymane przez hydrolizę alkoholów glinu wyróżniają się dużą wytrzymałością mechaniczną i małą ścieralnością.

Otrzymane katalizatory można w razie zatrucia regenerować powietrzem przywracając im początkową aktywność. W niektórych przypadkach stwierdzono nawet wzrost aktywności po regeneracji.

W dalszych doświadczeniach zbadano wpływ poszczególnych parametrów reformingu na wydajność i jakość produktów, uzyskując wyniki zupełnie zgodne z podanymi w literaturze.

Opracowane katalizatory umożliwiają reformowanie handlowych benzyn z dobrymi rezultatami i można na nich oprzeć katalizator dla celów przemysłowych.

TO-74

Wytrącanie asfaltów i żywic ze smół wylewnych przy pomocy benzyny i gazów pod ciśnieniem

Precipitation of Asphalts and Resins from Low-Temperature Tars by Petrol and Gases under Pressure

Z. TOMASIK, J. WRZYSZCZ

Polska Akademia Nauk, Zakład Syntezy Organicznej, Pracownia Nr 11, Wrocław

Ciężki olej wylewny z wylewania metodą Lurgi rozpuszczano w benzynie. Do roztworów olejowo-benzynowych, pozbawionych głównej masy asfaltów i żywic, wprowadzano gaz pod ciśnieniem. Stwierdzono wydzielanie się osadów.

Ilość wytrąconych asfaltów i żywic jest proporcjonalna do ciśnienia gazu i czasu wytrącania. Po upływie 24 h wytrącanie osadów jest praktycznie zakończone.

Badania nad wytrącaniem prowadzono przy pomocy dwutlenku węgla stosując ciśnienia do 60 atm wodoru (do 450 atm) oraz azotu (to 1000 atm). Stwierdzono, że najsłabsze działanie wytrącające ma wodor.

Przy niskim stężeniu oleju w benzynie wytrąca się więcej osadu, licząc na olej, niż przy wysokim stężeniu.

Ponadto zaobserwowano wytrącanie się osadów z roztworów ciężkiego oleju wylewnego, benzyny i benzenu w obecności gazów. W tych przypadkach stężenie oleju mogło być wysokie. Z roztworów ciężkiego oleju wylewnego w benzynie można wytrącać osady dodając benzynę.

Podobny skutek działania gazów pod ciśnieniem zaobserwowano stosując w miejsce ciężkiego oleju wylewnego olej średni wylewny.

TO-75

**O substancjach odpadkowych z rafinacji produktów naftowych
kwasem siarkowym**

**On the Scrap Substances Produced from Petroleum Products by Sulphuric
Acid Refining**

A. WACHAL

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Określono wpływ różnych czynników na tworzenie się kwasów odpadkowych, stanowiących najpoważniejszą pozycję strat rafineryjnych, a mianowicie wpływ rodzaju materiału rafinowanego, sposobu dozowania kwasu, temperatury, czasu kontaktu, ilości i stężenia kwasu oraz wpływ środowiska rafinacji.

Opracowano nową i wygodną metodę analizy kwasów parafinacyjnych. Przeprowadzono badanie procesów starzenia się kwasów odpadkowych i zmian chemicznych, jakie w czasie starzenia zachodzą. Zbadano własności składników kwasów odpadkowych. Przeprowadzono w skali laboratoryjnej i częściowo półtechnicznej badania nad wykorzystaniem kwasów odpadkowych.

TO-76

**Wyeliminowanie wstępnego utleniania przy spalaniu paliw
ciekłych w silniku z zapłonem iskrowym**

**The Elimination of Preliminary Oxidation by the Utilization of Liquid Fuels
in Spark Ignition Engine**

A. WACHAL

Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa

Dla wyeliminowania spalania detonacyjnego starano się stworzyć takie warunki pracy silnika, w których nie mogłoby zachodzić wstępne utlenianie. Zastosowano mieszanie paliwa z powietrzem tuż przed samym zapłonem, a pełne odparowanie paliwa zapewniono przez wprowadzenie go do komory spalania w temperaturze zbliżonej do krytycznej. W takiej temperaturze ciepło parowania jest bliskie zera, a więc czas parowania jest również zbliżony do zera.

TO-77

**Wpływ fal ultradźwiękowych na koagulację ługów
pocelulozowych**

The Influence of Ultrasonics on the Coagulation of Cellulose Waste Liquor

S. WITEKOWA, T. PARYJCZAK, T. WITEK
Zakład Chemii Ogólnej Politechniki, Łódź

Badano wpływ pola ultradźwiękowego na nieoczyszczony ług pocelulozowy, pochodzący z Widzewskich Zakładów Włókien Sztucznych w Łodzi. Stwierdzono, że hemiceluloza pod wpływem ultradźwięków ulega częściowej koagulacji. Pole

ultradźwiękowe o częstotliwości 0,5, 1 i 2 MHz i mocy akustycznej aparatu 50, 125 i 250 W powoduje maksymalną koagulację po 5 min. działania. Ze wzrostem mocy akustycznej aparatu i częstotliwości drgań stopień koagulacji maleje. Ług pocelulozowy po rozcieńczeniu wodą ulega w większym stopniu koagulacji.

TO-78

Otrzymywanie kwasu mlekowego z hydrolizatorów skrobi na drodze fermentacyjnej

The Production of Lactic Acid by Fermentative Hydrolysis of Starch

S. ZAGRODZKI, J. KUBIAK, J. ZALICKI

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Zastosowano do otrzymywania fermentacyjnego kwasu mlekowego syrop ziemniaczany. Dla porównania metod przeprowadzono również fermentację roztworów sacharozy. Przeprowadzana kilka serii doświadczeń z ciągłym mieszaniem zacieru w trakcie fermentacji, bez mieszania, z neutralizacją mlekiem wapiennym oraz węglanem wapniowym. Do zacierów dodano kultury *thermobacterium delbrücki* w ilości 10^9 komórek bakteryjnych na gram cukru. Pożywką dla bakterii były kielki słodowe w ilości 2% na cukier. W kilku doświadczeniach dodano do zacierów po 0,06% kwasu pantotenowego i nikotynowego jako czynników wzrostowych.

Stwierdzono: 1) ciągłe mieszanie zacieru skraca czas fermentacji do połowy; 2) nie stwierdzono zasadniczej różnicy w przebiegu fermentacji zacierów sporządzonych z sacharozy i syropu ziemniaczanego oraz przy neutralizacji mlekiem wapiennym i węglanem wapniowym; 3) stwierdzono, iż dodatek kwasu pantotenowego i nikotynowego przyspiesza fermentację zacierów.

TO-79

Próby elektrolizy wywaru melasowego

Some Experiments on Electrolysis of Discard Molasses

S. ZAGRODZKI, J. LENCZEWSKI

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Celem elektrolizy wywaru melasowego było oddzielenie niecukrów organicznych od niecukrów nieorganicznych. Proces elektrolizy przeprowadzono w różnych typach elektrolizerów metodą przepionową z przepioną poziomą i pionową, procesem ciągłym i periodycznym oraz metodą rtęciową. Jako anody stosowano grafit i magnetyt.

W czasie elektrolizy stosowano różną temperaturę i prędkość przepływu wywaru oraz zmienną gęstość prądową na elektrodach.

Podczas wszystkich prób elektrolizy starano się uzyskać dobrą wydajność prądową oraz duże odsolenie. Jednak ze wzrostem wydajności prądowej obniżał się procent odsolenia. W pierwszych pracach osiągnięto wydajność prądową 44% i odsolenie 26% przy wywarze o $B_x = 10,7$ temp. elektrolitu 15—28°C i gęstości prądowej 0,04 A/cm².

W czasie elektrolizy pH roztworu niecukrów organicznych ulegało obniżeniu do 3,4. Roztwór ten, zawierający oprócz kwasów organicznych i betainy pewną ilość aminokwasów, służył do biosyntezy białka. Niecukry nieorganiczne, których głównym składnikiem były sole potasowe, odzyskiwane były w postaci wodorotlenku potasu.

TO-80

Szybkość krystalizacji sacharozy z roztworów czystych oraz w obecności substancji koloidowych i związków nieorganicznych

The Crystallization Rate of Sucrose in Pure Solutions and in the Presence of Some Colloid Substances and Inorganic Compounds

S. ZAGRODZKI, Z. NIEDZIELSKI

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Badano szybkość krystalizacji z roztworów przesyconych czystej sacharozy oraz z dodatkiem substancji koloidowych (skrobia, dekstran) i substancji nieorganicznych (CaCl_2 , KCl , Na_2CO_3). Krystalizację z czystych roztworów sacharozy prowadzono przy współczynniku przesylenia: 1,15; 1,20; 1,25, natomiast z roztworów nieczystych przy współczynniku przesylenia 1,25.

Do określenia szybkości krystalizacji stosowano metodę prof. K. Smoleńskiego. Pomiary wykonywano w 25°C, określając ilość wykrystalizowanej sacharozy w czasie dwóch godzin (po 15, 25, 40, 60, 80 i 120 minutach).

Ustalono hamujący wpływ dodawanych substancji na krystalizację sacharozy. Stwierdzono, że szybkość krystalizacji zależy od rodzaju dodanej substancji.

TO-81

Oddzielanie kwasu solnego od syropu ziemniaczanego przy pomocy kationitu

The Removing of Hydrochloric Acid from Corn Syrup Using Cationite

S. ZAGRODZKI, Z. OLSZENKO-PIONTKOWA

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Metodą ekskluzji jonów oddzielano kwas solny od syropu ziemniaczanego przy zastosowaniu kationitu. Przez złożo regenerowane w cyklu wodorowym przepuszczono roztwór syropu ziemniaczanego, zakwaszony kwasem solnym, badając stężenie wycieku i stwierdzając tym samym jakość rozdzielania.

Górną granicę stężeń syropu określono na około 50% substancji suchej. Maksymalne stężenie kwasu solnego wynosiło około 8%. Szczegółowo badano przebieg wydzielania jonów przy małych stężeniach kwasu około 0,5%, stosując różne sposoby zasilania kolumny pionowej oraz kolumnę poziomą. Stwierdzono, że sposób zasilania kolumny nie wywiera decydującego wpływu na przebieg procesu. Najlepsze wyniki osiągnięto przy zastosowaniu kolumny poziomej, przy czym uzyskano około 32% wydzielania jonów, osiągając podwyższenie stężenia kwasu o 52% w stosunku do wyjściowego.

TO-82

Rozdzielanie niecukrów melasu za pomocą wymiennicy jonowych

The Separation of Nonsugar Substances of Molasses Using Ionites

S. ZAGRODZKI, H. ZAORSKA

Katedra Cukrownictwa i Technologii Środków Spożywczych Politechniki, Łódź

Opracowano metodę jonitacyjną rozdzielania niecukrów melasu w cyklu amonowym. Jako surowca używano wywaru melasowego o stężeniu ok. 10 Bx. Do odsalania wywaru przygotowano ośmiozaworową baterię wymienników jonitowych składającą się z 10 naczyń napełnionych wofatytem KPS 200. Całkowita pojemność baterii wynosiła ok. 5000 mv. Do regenerowania złoża stosowano 3,5 n węglan amonowy. Do wstępnego odwapniania wywaru używano części roztworu węglanów alkalicznych z regeneracji. Jonitację prowadzono w różnych wariantach, zmieniając liczbę naczyń do odsalania i regeneracji oraz czas trwania procesu.

Roztwory węglanów alkalicznych z regeneracji złoża zagęszczano i kalcynowano. Otrzymano węglan potasowy techniczny. Pozostałe niecukry otrzymano w postaci odsolonego wywaru o stężeniu ok. 63% s.s., który może być użyty jako składnik mieszanek paszowych bądź do otrzymywania poszczególnych związków organicznych, jak aminokwasy, betaina.

Opracowana metoda wydobywania potażu z wywaru melasowego wymaga stosowania jedynie CaO i CO₂. Węglan amonowy stosowany jest kołowo i tylko należy uzupełniać jego straty.

TO-83

Badania współzależności występowania tlenu węgla i aldehydu mrówkowego w spalinach metanu

The Relationships between Carbon Oxide and Formaldehyde Occurrence in Burnt Gases of Methane

R. ZIELENIEWSKI

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zakład Gazownictwa, Kraków

Przy spalaniu metanu i gazów zawierających dużą ilość metanu występują często produkty niecałkowitego spalania. Obecność bezwodnego tlenu węgla może być łatwo nie zauważona, nawet gdy znajduje się on w powietrzu w du-

zych ilościach. Inny produkt niezupełnego spalania metanu, aldehyd mrówkowy, posiada woń wyczuwalną już w stężeniu 0,2 $\mu\text{g/l}$, a przy wyższych zawartościach drażniące działanie metanolu alarmuje o złym spalaniu. Przeprowadzono badania w kierunku ustalenia współzależności występowania w spalinach trującego tlenku węgla i metanolu o alarmującym zapachu. W rozcieńczonych gazach spaliny- wch gazu ziemnego wykryto metanol w ilościach rzędu $\mu\text{g/l}$ i CO w stężeniach setnych i dziesiątych procentu obj.

TO-84

Kontakt do utleniania metanolu na formaldehyd z siatek srebrnych aktywowanych i spiekany z kryształu srebra

The Activated Silver Contact for Formaldehyde Production by Methanol Oxidation

J. ZYGADŁO

Instytut Syntezy Chemicznej Oddział, Tarnów

Wykazano niekorzystne właściwości kontaktu z siatek srebrnych o zdeformo- wanej mechanicznie strukturze powierzchniowej. Stwierdzono, że o normalnym przebiegu procesu katalitycznego decyduje zarówno odpowiednio dobrana wy- sokość warstwy katalizatora jak i dostatecznie aktywna powierzchnia, której siatki nie aktywowane nie posiadają.

Opracowano sposób aktywacji siatek polegającej na nałożeniu elektrolitycznie na powierzchni bardzo drobnego kryształu srebra. Wykazano doświadczalnie zalety kontaktu z siatek srebrnych aktywowanych, uwydatniające się między innymi we wzroście przemiany (z 60% do 70%) metanolu na formaldehyd i sta- bilizacji rozkładu metanolu na uboczne związki.

Kierując się względami ekonomicznymi stosowania kosztownych kontaktów z siatek srebrnych aktywowanych, wzięto pod uwagę zastosowanie kryształu srebra.

Przeprowadzono doświadczenia z kryształem luźno nasypanym i stwierdzono, że kontakt taki wymaga bardzo unormowanych warunków pracy i łatwo może ulec zatopieniu.

Z uwagi na ważną rolę przewodnictwa cieplnego masy kontaktowej prze- prowadzono próby spiekania kryształu i opracowano sposób sporządzania wkła- dów kontaktowych z kryształu spiekanego.

Opracowano charakterystykę pracy kontaktu z kryształu srebra spiekanego i wykazano jego zalety, do których m. in. należą: a) możliwość wykonywania kontaktu z kryształu znacznie grubszego, niż stosuje się przy kontakcie z krysz- tału luźnego; b) możliwość stosowania obciążenia tak dużego jak na siatkach bez obawy uszkodzenia kontaktu; c) nie ulega tak łatwo lokalnym przegrzaniom jak kryształ luźny; d) osiągany wysoki stopień przemiany CH_3OH na CH_2O docho- dzący do 86%; e) formalina otrzymana w skali półtechnicznej odpowiadała w pełni normom przyjętym we wszystkich krajach dla produktu handlowego pierwszej jakości, co pozwala na wyeliminowanie destylacji formaliny surowej.

ALFABETYCZNY WYKAZ AUTORÓW

A

Achmatowicz O. 165, 165, 166, 167, 168	Allina Z. 322
Achmatowicz O. (jr) 165, 165.	Aluchna G. 240
Achmatowicz S. 166, 167	Andrzejczak A. 385, 385, 400
Achremowicz L. 168	Angerstein-Kozłowska H. 7
Adamska G. 239	Antkowiak W. 260
Adamski T. 383, 383, 384, 384	Augustyn W. 386, 386, 387, 387, 388
Aksanowski R. 375	

B

Badecka-Jędrzejewska J. 343	Berak J. 10, 423
Bal S. 299, 421	Białek J. 104
Balasiewicz M. 328	Biegański Z. 73
Bańkowska Z. 169, 169	Bieleński A. 11
Baranowski B. 101, 142, 388	Bielawski B. 173
Barańska H. 359	Biernacki W. 302
Barański A. 410	Biernat J. 11
Barcicka A. 85, 411	Bimer J. 271
Barcicki J. 7, 389, 412	Birch A. J. 173, 174, 174
Bardecki K. 438	Bisanz T. 171
Barska C. 301, 340	Blicharski P. 176, 176, 242
Bartecki A. 29	Błasiak E. 389, 399
Bartel E. T. 115	Błasiński H. 390, 408
Bartkiewicz St. 105	Błaszowska Z. 104
Bartoszewicz R. 170	Bobrański B. 177, 177, 178, 178
Bartoszewski J. 170	Bobrownicki W. 391, 391, 392, 392, 393
Barutowicz Z. 17	Bobrowski W. 12
Bartz J. 261, 261	Bodalski R. 227
Barycka I. 83	Bogacz A. 83
Barycki J. 254	Bogdał S. 179, 180
Basińska H. 300, 300, 301	Bojarska-Dahlig H. 181
Basińska M. 341	Bockris O'M. 94
Basiński A. 8, 9, 9, 10, 101, 102, 103	Borecka B. 224
Bauer E. 160	Borowiecki L. 290
Bednarczyk W. 301, 421, 422, 422	Borowski E. 275
Behr B. 36, 37, 103	Bortel E. 60, 447
Bellen Z. 302	Borysiewicz M. 47
Belniak K. 165	Borysowski J. 398
Bełżecki Cz. 171, 171, 172, 172, 287	

Brajter K. 326
 Bratek M. D. 261
 Broda A. 105, 105, 105
 Brzostowski W. 106, 106
 Brzozowski S. 327

Buchowski H. 107, 107, 120, 327
 Budzyński A. Z. 303
 Bursa S. 303
 Butkiewicz K. 329
 Bylicki A. 108, 108, 109, 423

C

Cadiot P. 254
 Całus H. 182, 244
 Campbell I. G. 13, 27, 66, 182, 303
 Celary M. 312, 312
 Cetner W. 109
 Chabudziński Z. 183, 210
 Chajec W. 393, 394
 Chareziński M. 352
 Chądzyński G. 251
 Chmiel J. 386, 387
 Chmielewska A. 13, 69
 Chmielewska I. 183, 184
 Chmielewski K. 308
 Chmielowska M. 30
 Chodkiewicz W. 254
 Chodkowska B. 105
 Chodkowski J. 328, 110, 122
 Chojnacki J. 14
 Cholewa E. 304
 Chromy L. 184, 424
 Chrzyszczewska A. 170, 185, 185, 186
 Chrzczonowicz St. 111, 127, 186
 Chwastowska J. 346
 Chylińska J. 187

Ciborowski J. 394
 Ciborowski S. 424
 Ciecierska-Stokłosa D. 370
 Cieślak J. 183, 184, 187, 212
 Cieślik S. 326
 Cisak A. 121
 Curyło J. 305, 425
 Cygański A. 324
 Czakis M. 15
 Czakow J. 306
 Czapkiewicz K. 315
 Czarnecka W. 58
 Czarnecki B. 104
 Czarnecki K. 343
 Czarnomska K. 405
 Czarnota I. 455
 Czarnota T. 394, 433
 Czerepko K. 200, 306
 Czerniawski M. 101, 111, 425
 Czerwik Z. 112, 112
 Czerwińska E. 188
 Czerwiński W. 307
 Czerwiński Z. 16
 Czuchajowski L. 113

D

Dahlig W. 189, 191
 Damm J. 16
 Dancewicz D. 341
 Danielewski W. 270
 Danowska J. 30
 Dawid W. 185, 185
 Dąbkowska M. 307, 308, 319
 Dąbrowska U. 188, 283
 Dąbrowska W. 422
 Dąbrowski J. 118, 188
 Deles J. 189
 Dembiński W. 383
 Deptuła C. 398, 399, 399
 Dereń J. 17, 17
 Dłużewska M. 190
 Dobrowolski J. 17, 18, 18

Dobrowolski J. 308
 Dobrzański M. 382
 Dojlido J. 36
 Doliński Z. 309, 310
 Domnin N. A. 190
 Dorabialska A. 19, 19, 20
 Drabikowska A. 170
 Drabikowski W. 170
 Drozdowski B. 447
 Dryś M. 20
 Dubik J. 21
 Dybczyński R. 311
 Dybowska B. 175, 245
 Dyrek K. 21
 Działak E. 339
 Dziewięcki Z. 70

E

Eckstein Z. 171, 182, 188, 191, 191, 192,
193, 194, 199, 217, 283, 284, 288

Eysymont J. 448, 448

F

Fabisz E. 426

Falkowska I. 15

Firlus L. 387

Fluksik B. 191

Fodor M. 417

Foldzińska A. 346

Frank B. 22

Frankl Z. 394, 426, 427

Frackiewicz A. 22

Frackowiak K. 387

Fuliński A. 23, 23, 101

G

Gajewski Z. 428

Galska-Krajewska A. 113

Galus Z. 37, 38, 38

Galdecki Z. 24

Gatnikiewicz A. 388

Gaworowska D. 114

Giedroyć M. 428

Gilewicz J. 385, 439

Głazer W. 24, 47

Głuziński P. 284, 288

Głodowski S. 330

Głogoczowski J. J. 312, 312

Głowiak T. 45

Głowiak B. 194

Głuchowski B. 395

Gmytryk M. 65

Goerlich Z. 25

Goliński B. 24

Gołębiewski A. 114, 115

Gołębiowski S. 436

Gołkowska H. 313

Gorczyńska K. 370

Gorzka Z. 396, 396, 397

Górska H. 314

Górska M. 25

Górski A. 313, 314, 314, 314

Górzyńska J. 429, 429, 430, 430

Grabowiecki Z. 431

Grabowska A. 121

Grabowski T. 240

Grabowski Z. R. 115, 141

Gregorczyk Z. 26

Gregorowicz Z. 316, 316

Grębski J. F. 315, 395

Grobelny M. 386, 387

Grochowska M. 437

Grochowski E. 192

Grochowski R. 344

Gronowska J. 195

Gross J. 369

Grossman A. 317, 427, 431

Gruberski T. 432

Grzechowiak J. 432

Grzybowska B. 116

Grzybowska Z. 405

Guethner T. 116

Gumiński K. 116

Gurne D. 196

Gwóźdź E. 318

Gwóźdź R. 67

H

Haber J. 26

Hahn W. E. 196, 196, 197, 197, 198, 198,
199

Halpern A. 26

Hammer H. 395

Haman W. 438

Hejmo E. 27

Herczyńska E. 27

Hermanowicz F. 241

Hetnarska K. 318

Heydel T. 116

Hofman W. 284, 284, 285, 285, 285, 286

Hopfinger A. 437

Hubicki W. 28, 319, 319, 320, 320, 320

Hulanicki A. 321

Huppenthal L. 114

Hurwic J. 117, 117, 118

Idzikowski A. 321
Ignaczak M. 343

Jabłoński A. 83
Jachymczuk W. 183
Jakimowska K. 251
Jakob H. P. 388
Jakowlew J. 322, 322
Jakuszewski B. 28, 118, 119, 119
Janczarski I. 376
Janczewski M. 200
Janiak S. 433
Janiczek W. 389
Janiok K. 396, 396, 397
Janiszewska-Drabarek S. 273
Jankowska H. 29
Jankun J. 434
Janowski A. 329
Jarocka K. 388
Jaroszewicz K. 200
Jaroszewicz L. 323

Kahl W. 205, 205, 205, 206, 324
Kajdas Cz. 436
Kaleciński J. 31, 32
Kalinowska A. 148
Kalinowska-Kowalik A. 206
Kalinowski P. 270
Kałuski K. 397
Kamieński B. 35
Kamieński W. 36
Kamińska A. 434
Kamiński W. 150
Kański M. 353
Kapecka T. 224
Kapitańczyk K. 325, 326, 326
Karczevska B. 347
Karpata Z. 34
Karpiński K. 70
Katritzky A. R. 207
Kawędzka J. 120
Kąkolowicz W. 31
Kehl J. 218
Kemula W. 36, 37, 38, 38, 39, 39, 40, 40,
120, 121, 121, 122, 326, 327, 328,
329, 329, 330, 330, 331, 331, 331
Kenner G. W. 167

I

Inasiński A. 232, 233, 234
Iwiński J. 433

J

Jasińska S. 421
Jasiobędzki W. 201
Jastrzębska J. 50
Jaworski T. 201
Jedliński Z. 201, 202
Jerzmanowska Z. 170, 204
Jeżowska-Trzebiatowska B. 29, 30, 30,
31, 31, 32, 32, 33, 33, 34, 34, 57
Jędrzejewska H. 202, 203
Jędrzejewski W. 323
Johnson A. W. 292
Jordan B. 439
Józefowicz E. 34, 35, 324
Jóźwik W. 355
Jurzysta M. 375
Jusiak S. 319
Justat A. 396, 396, 397

K

Kęcki Z. 40
Kędzierska K. 158
Kepiński J. 398
Kiciak S. 325
Kin Z. 435, 435
Kinastowski S. 262, 263
Kintzel A. 436
Kiprianow A. I. 292
Kirkor W. 185, 185
Kisielow W. 436, 437, 437
Kisz I. 95
Kisza A. 83
Klepacka M. 421
Klimecki W. 332
Kłoczko E. 314
Kłosińska-Drwalowa J. 120
Kobyliński T. 218
Kocór M. 173, 174, 174
Kohman Ł. 398
Koliński R. A. 190, 208
Kolka S. 259, 362
Kollar G. 96
Kołodziejczak A. 19, 19
Kołodziejczak K. 112, 122, 123
Kołos W. 41, 41

Kolsut-Bubicz M. 208
 Kolyga S. 347, 348
 Konieczny M. 208
 Kontnik B. 332
 Korewa R. 17, 18, 18
 Kornacki J. 123, 328
 Koropiowski T. 424
 Korpak W. 399, 399, 399, 400
 Korta A. 123
 Kosiarowa Z. 431
 Kosiński E. 111, 425
 Kostka K. 204
 Kostecki T. 409
 Kostiuszenko J. 412
 Kotarska A. 209
 Kotarski A. 333, 438
 Kotlewska E. 124
 Kowalik R. 188
 Kowalkiewicz L. 54
 Kowalski Z. 410
 Kowszyk-Gindifer Z. 209
 Kovacs K. 293
 Kozak Z. 412
 Kozłowska E. 77
 Kraczkiewicz-Biernacka T. 332
 Kramarz W. 71, 400
 Krawczyk L. 333
 Krawiecki Cz. 207
 Krell E. 417
 Kruk J. 125
 Krupowicz J. 210
 Kruze D. 376
 Krygielowa K. 438
 Krysowski M. 388
 Kryszewska M. 125

Lange J. 171, 172, 172, 287
 Laskowski K. 338, 338, 422
 Lasoń M. 113, 120, 124
 Lasocki Z. 127
 Latowska E. 80
 Latowski T. 128
 Ledóchowski A. 212
 Ledóchowski Z. 213, 214
 Lelakowska J. 128, 136, 137
 Lempka A. 264
 Lenarcik B. 80
 Lenczewski J. 462
 Leplawy M. 165, 167

Krzemińska A. 330
 Krzywicki J. 35
 Krzyżanowski St. 219
 Kubiak J. 462
 Kubiak-Bem B. 448
 Kubicka H. 43
 Kubicki J. 391, 391
 Kubiczek K. 233
 Kubisz K. 410
 Kublik Z. 38, 330, 331
 Kuczyńska M. 43
 Kuczyński H. 183, 210, 243, 244, 288
 Kuczyński L. 211
 Kuczyński W. 286, 400, 401, 401, 402, 439, 439
 Kucharski J. 438
 Kuhl J. 402
 Kuik M. 160
 Kulawik I. 126, 126, 334
 Kulawik J. 126, 126, 334
 Kunaszewska M. 44
 Kundys E. 82
 Kupryszewski G. 275, 275, 280
 Kurkowska A. 378, 379
 Kurowski S. 40
 Kurtiew B. 293
 Kurtyka Z. 127
 Kurzawa Z. 326, 326, 334, 335, 335, 336, 336, 337, 337
 Kurzepa S. 187, 212
 Kuszlik-Jochym K. 205, 205
 Kutkiewicz W. 286, 287
 Kuźniecowa W. H. 48
 Kwasik T. 338
 Kwinta T. 442

L

Lesiak T. 214
 Lesińska J. 215
 Leszko M. 440
 Lewak St. 184
 Lawandowska B. 15, 422
 Lewandowski A. 339, 339
 Lewandowski H. 383
 Lewandowski R. 107
 Lewicka K. 215
 Lewicki A. 88, 89
 Lewicki L. 440
 Liberek B. 276, 277, 277, 278
 Libuś W. 44, 45

Lichtenberger E. 95
Lipińska H. 326
Lipman J. 441

Lipp I. 184
Lisicki Z. 441, 442
Lityński T. 403

L

Łaszkiewicz B. 89
Łaźniewski M. 118, 119, 129
Łucka B. 216
Łuczak M. 63, 301, 340

Łuczak J. 412
Łukasiewicz A. 193, 217
Łukaszewicz K. 45

M

Machlański T. 186
Machaczka-Janikowa J. 46
Machoń Z. 211
Maciejewski M. 109
Madeja Z. 199
Majchrzak K. 399, 400
Majewska H. 442, 443
Makaruk L. 271
Malanowski S. 106, 130, 423, 444
Malesińska B. 137
Malesiński W. 131, 131, 132
Maleszewska H. 340
Malinowski St. 203, 218, 218, 219
Malinowski J. 341, 341
Małczyński J. 132
Małek G. 133
Małow H. 293
Małyszko J. 37
Mańkowski Z. 133, 444
Marczenko Z. 342, 346, 347, 349, 349
Markham E. 292
Markocki W. 220
Markowska A. 220
Mars E. 93
Martynek M. 394
Maruszewska-Wieczorkowska E. 221
Masłowska I. 338
Matawowski A. 222, 445
Matczak H. 177
Matusz L. 95
Matuszewska Ł. 403, 404
Matuszewski Z. 404, 404
Matysik J. 320, 342
Mazgaj W. 405
Mazoński T. 445
Mazur I. 46
Mączyńska Z. 129
Mączyński A. 130

Mądrowa M. 47
Mąkosza M. 251
Meissner W. 267
Mejer S. 222, 223
Melzacka M. 205
Miazgowska T. 345
Michailenko F. A. 292
Michalczyk J. 117
Michalewicz B. 371
Michalski E. 343, 343, 344, 344, 345
Michalski H. 409
Michalski J. 207, 220, 221, 224, 224, 225, 226, 226, 227, 228, 228, 229
Michalski M. 47, 345
Miechiedow W. N. 48
Miecznikowska-Stolarczyk W. 229, 230
Mielcarski M. 384
Mikulski J. 48, 49
Minc S. 40, 44, 45, 50
Minczewski J. 346, 346, 347, 347, 348, 348, 349, 349, 350
Mirek J. 230, 231, 234
Miśniakiewicz W. 51
Mitura W. 264
Mizgalski W. 360, 360
Młodecka J. 350, 351
Modro T. 228
Mokrzan J. 119
Morgulec Z. 445
Moszczyńska J. 314
Moszew J. 232, 233, 234, 234, 235, 236, 237, 238
Mrowec S. 48, 52, 52
Mrozowska A. 238
Mucha F. 384
Musierowicz S. 224
Muszalski A. 283
Myśliński E. 210

N

Naczyński J. 451
Nadolska J. 390
Nair K. V. 32
Narebska A. 102, 133
Nawojka J. 32
Nawojka A. 446
Nedoma J. 53, 53
Niedzielski Z. 463
Niewiadomski H. 351, 447

Norrish R. G.-W. 96
Nowak E. 422
Nowak I. A. 270
Nowak J. 172
Nowak Z. 239
Nowakowski J. 134
Nowicka-Jankowska T. 352
Noworyta W. 219
Nowotny J. 72

O

Okoń K. 54, 54, 54, 239, 239, 240, 240,
241, 260, 289
Olszenko-Piontkowa Z. 463
Olszewski K. 134, 135
Opauski M. 95
Opieńska-Blauth J. 352, 353
Oprządek B. 241
Orszagh A. 136, 136, 137, 137
Orylski Z. 300

Osiecki S. 40
Ostalska K. 187
Ostaszyński A. 138, 242
Ostrowski T. 284, 285
Ostrowski Z. 55
Oszczapowicz J. 242
Ościk J. 368
Otwinowski W. 322

P

Pajdowski L. 55, 56, 57
Pan Cin-Haj 242
Panas J. 405
Parasiewicz-Kaczmarek J. 61, 61, 406
Paryjczak T. 90, 461
Pasternak A. 57
Pasynkiewicz S. 189, 191
Pawełek J. 138
Pawlak Z. 243
Pawlikowska-Czubak J. 58
Pawłowski W. 120
Perec M. 58
Piasek Z. 280
Piątkowski K. 243, 244
Piechocki T. 199
Piecza R. 401
Pieniążek T. 392
Pierzchalski T. 353, 354
Pijanowski E. 190
Pilc A. 139
Pinkas K. 384, 406
Piotrowska A. 59
Piotrowska H. 244
Piotrowski B. 385
Piskorz M. 245
Plebański T. 109, 139, 140

Plejewski R. 59
Pleskacz J. 451
Pliszka B. 226
Poczopko S. 8, 60
Poczynajło A. 182
Podkościelny W. 200
Polaczkowa E. 17
Polaczkowa E. 17
Polak F. 60, 61, 61, 354, 406, 448, 448,
448, 449, 449
Poluch M. 371
Pokłękowska D. 435
Poko E. 417
Pomianowski A. 62
Pomorski J. 177
Pompowski T. 407
Popowicz J. 200, 323, 354, 355
Porowska N. 245, 246
Potocki J. 193
Prebendowski S. 355, 356, 356
Prejzner I. J. 18, 357
Price R. 292
Proszt J. 96
Prymiński Z. 326
Przeździecka E. 82

Przybysz St. 203
Przybyszewska K. 300, 301
Przytycka R. 398, 407, 408
Przywarska H. 33

Rabcewicz I. 246
Radomska K. 87
Radomyski B. 449
Radwan Z. 358
Radzikowski J. 118
Rakowska E. 328, 331
Ramlau L. 439
Ratajczak A. 225
Ratajczak H. 140
Ratajczak W. 400
Raźniewska T. 141
Reimschüssel W. 20, 112
Rembertowicz H. 414
Rienäcker G. 97
Rodewald Wł. 166, 167
Rodziewicz W. 62
Rojek Z. 9
Rokicka T. 247
Rokosz A. 304
Romanowski W. 63
Romer W. 63
Roothaan C. C. J. 41, 41

Sabo E. 417
Sacha A. 194
Sałbut D. 271
Samotus A. 64
Sanecka M. 352
Sarnowski M. 142, 388
Sawlewicz J. 248
Schmidt L. 455
Schneer A. 156
Semeńczuk A. 249
Senkowski T. 64
Serafinowa B. 250, 250, 251, 251, 288
Serwiński M. 408, 409
Sędzimir J. 65
Sędzimirowa A. 66
Sepichowska A. 84
Shaw K. B. 292
Siekierska K. E. 66
Siekierski Z. 67
Sierocka M. 9
Siła B. 249

Pszonicki L. 357
Pulczyński J. A. 449
Pytasz G. 140

R

Ropuszyński S. 450
Rosołowski Sz. 39, 39
Rosół T. 408
Rostafińska D. 423
Roszczynko W. 54
Roszkowski A. 206, 324
Rotkiewicz K. 246
Różański A. 247
Rubaszewska W. 141
Rubel S. 331
Rudnicka O. 54
Rudzińska J. 451
Rudziński J. 84
Rusin K. 247
Ruskul W. 358
Rutkowska J. 356, 356
Rutkowska M. 437
Rutkowski M. 451, 452, 452, 453
Rybakow W. N. 48, 75, 363
Rykowski S. 384, 398
Rzędowski W. 454

S

Sikorska-Tomicka H. 359
Simowa E. 293
Siuda A. 182
Siwecka J. 409
Skalska S. 359
Skarga J. 103, 143
Skarżyńska T. 18
Skorko-Trybuła Z. 348
Skowrońska A. 226, 226
Skowroński R. 254
Skrowaczewska Z. 168, 254
Skudlarski K. 84
Skulski L. 252
Skwarski T. 149
Sławski K. 12, 391, 392
Ślarczyński J. 11
Smith G. F. 255, 256
Smoczkiwiczowa A. 360, 360
Smoleński D. 179, 180
Smoliński S. 257
Snowacka Z. 361

Sobczyk I. 142
 Sobczyk L. 140
 Sobkowska A. 361
 Sobótka W. 182, 191, 194, 288
 Soczewiński E. 368, 369
 Sokalski Z. 13, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 72
 Sokołowska A. 66
 Sokołowski J. 3, 258, 258, 259, 362, 362
 Sołdecki I. 326
 Sosnkowska K. 441, 442
 Spicyn W. I. 97
 Stachlewska-Wróblowa A. 260
 Stachurski Z. 40
 Stadnicki J. 143, 144, 144, 145
 Staliński B. 73, 73
 Stanuch J. 145
 Starostka B. 63
 Stasicka Z. 64
 Stasiewicz A. 74
 Stapor W. 344
 Steciak T. 340
 Stefaniak L. 272, 272
 Stefanowski W. 293
 Stermiński A. 438
 Stępień A. 342
 Stobiecki T. 410
 Stolarczyk U. 349
 Stopa S. 393
 Straszko J. 74
 Stroński I. 48, 48, 49, 75, 363, 363
 Strzelecka H. 224, 228
 Strzyżewska B. 358

Ślebodziński T. 271, 271, 272, 272
 Śledzińska E. 236
 Świdorski J. 176, 242, 243, 247, 273, 282

Talik T. 273
 Talikowa Z. 274, 274
 Taniewska-Osińska S. 28
 Tarnowski A. 147
 Taschner E. 275, 275, 276, 277, 277, 278,
 279, 280, 280
 Taube M. 81
 Teperek J. 107, 327
 Terpiłowski J. 81, 82, 82
 Tomasik P. 459

Studniarski K. 227
 Sugier H. 76
 Sułko S. 76, 235, 236
 Suprymowicz Z. 369
 Suski L. 410
 Suszko A. 265
 Suszko J. 260, 261, 261, 262, 263, 264,
 264, 265, 266, 267, 267, 268
 Swinarski A. 76, 77
 Sybilska D. 331
 Sykut A. 269, 364, 365
 Szafran N. 266
 Szafranski A. 367
 Szałajko U. 437
 Szarata Z. 400
 Szczepaniak W. 366
 Szczepanik M. 146
 Szczepanik R. 455
 Szczepkowski T. W. 269, 270
 Szegłowski Z. 78
 Sznajder J. 78
 Sznigir Z. 248
 Szota 72
 Szperl A. G. 79, 79
 Szuba J. 456, 456, 457
 Szuchnik A. 247
 Szura T. 312
 Sz waj M. 353
 Szyc-Lewańska K. 270, 270
 Szychliński J. 80, 146
 Szymańska D. 406
 Szymański W. 10

S

Swierczek R. 317, 431, 457, 458
 Świętosławska J. 305, 365, 365, 366, 370

T

Tomasik Z. 432, 433, 440, 441, 449, 451,
 452, 452, 453, 459, 459, 460
 Tomassi W. 29
 Tomaszewska J. 411
 Tomaszewska L. 281
 Tondos R. 424
 Traczyk B. 395
 Trąbczyński W. 147, 148
 Tromszczyński J. 451
 Truszczyński R. 433

Trzebiatowski W. 83, 83, 83, 84, 84.
Turowska M. 345
Turska E. 148, 149, 149

Ulińska A. 114, 133, 434, 444
Umiński T. 275, 280
Urbański T. 171, 182, 187, 188, 192, 196,
199, 244, 252, 253, 271, 283, 283, 284,
284, 285, 285, 285, 286, 286, 287, 287,
287, 288, 288, 302, 367

Wachal A. 285, 461, 461
Wajda St. 84
Waksmundzki A. 85, 368, 368, 369, 411,
412, 412
Walewski L. 371
Walędziak H. 305, 370, 370
Waligóra B. 371
Wasiak J. 228, 282
Wasielewski Cz. 278, 279, 280, 280
Wawrzyczek W. 372, 373, 374
Wąchalewski T. 237
Werber T. 48, 52, 52
Werle J. 442, 443
Wesołowski J. 401
Weychert S. 412, 412, 413
Węglarczyk A. 58
Wiacek K. 28, 86, 86, 320
Wiechowski W. 375
Wieczfiński K. 87
Wieczorkowski J. 228
Wierzbiańska W. 289
Wierzchowski P. 376
Wierzchowski Z. 208, 269, 282, 375
Wieteska E. 349
Wiewiórowski M. 261, 261, 267
Wilczkowski S. 173
Wilkoś L. 354, 449
Wilkowa T. 26
Willemart A. 254

Vajda T. 293, 294
Veibel S. 294

Zacharewicz W. 281, 290, 291, 445.
Zagrodzki S. 378, 379, 415, 462, 462,
463, 463, 464

Tuszek W. 138
Tyka R. 281
Tyrlik S. 218

U

Urbanik W. 286
Utracki L. 149, 149
Uzarewicz A. 222, 291, 445

W

Wiśniewski W. 150
Witanowski M. 284, 285, 285, 285, 286
Witek T. 87, 89, 90, 461
Witekowa St. 88, 89, 90, 150, 461
Witkowski A. 115, 151, 151
Witkowski H. 376
Władyga R. 186
Włodarczyk M. 111
Włodarski R. 405
Wojaczyński K. 229
Wojciechowski W. 84
Wojcieszek J. 401
Wojnarowski T. 189
Wojnowska-Makaruk H. 283
Wojnowski W. 62
Wojtaszek Z. 90
Wojtczak J. 91, 92
Wojtowski R. 178, 178
Wolfram W. 93
Wódkiewicz L. 348
Wóycicki W. 152
Wrońska M. 33, 93
Wroński M. 152, 377
Wróbel J. 165, 255, 256.
Wróblewska Z. 378
Wrzyszczy J. 459, 460
Wyrzykowska-Stankiewicz D. 153
Wysocka J. 28, 86, 86

V

Vincenz A. 122, 328

Z

Zajac H. 229
Zalewski K. 154, 154, 155
Zamojski A. 168

Zamorski B. 426
Zaorska H. 464
Zarukiewicz M. 250
Zawadzki B. 402
Zawisza A. 156, 157
Zawrzykraj J. 233, 234, 238
Zerbe J. 439
Ziabicki A. 158
Ziabicki J. 462
Zieleniewski R. 464

Zielenkiewicz W. 158, 159
Zieliński H. 267
Zieniuk J. 25
Zięborak K. 106, 129, 135, 159
Ziółkowski J. 34
Zwierzykowski W. 351
Zubrzycki Z. J. 303
Zuman P. 110, 160
Zychiewicz-Zajdel Z. 320, 379
Zygadło J. 415, 416, 465

Z

Zabża A. 289
Zankowska-Jasińska W. 291
Zarnowski J. 268
Zmijewska W. 350

Zurowska A. 206, 324
Żyła M. 113
Żyłko W. 416
Żyłowski J. 250

N O T A T K I

N O T A T K I

N O T A T K I